

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-025327
(43)Date of publication of application : 27.01.1998

(51)Int.CI. C08G 18/42
C08G 18/48
C08J 9/02
// H04R 7/18
(C08G 18/42
C08G101:00)
C08L 75:04

(21)Application number : 09-033087

(71)Applicant : INOAC CORP

(22)Date of filing : 31.01.1997

(72)Inventor : FUJITA NAOSHI
SUZUKI MINORU
KATO KENICHI
KONDO SATOSHI

(30)Priority

Priority number : 08140850 Priority date : 09.05.1996 Priority country : JP

(54) FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM AND SPEAKER EDGE USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a flexible polyurethane foam good in wet heat ageing resistance, ozone deterioration resistance, etc., and to obtain a speaker edge using the foam and excellent in waterproofness, etc.

SOLUTION: A polyol component using a polyesterpolyol such as the adipate of a ≥ 5 C long chain alkylene glycol excellent in compatibility with a polyetherpolyol, etc., as a polyol and further containing a foaming agent, a catalyst, a foam stabilizer, etc., is reacted with a polyisocyanate to obtain a flexible polyurethane foam good in wet heat ageing resistance, ozone deterioration resistance, etc. The reaction product is compounded with a specific secondary aromatic amine compound, a monofunctional group-terminated compound and a UV light absorbent to obtain a flexible foam more excellent in ozone deterioration resistance and weather resistance. A speaker edge comprising the flexible foam, little in the deterioration of strength and elongation due to compression molding, etc., and simultaneously having excellent water resistance, weather resistance, etc., is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

NOTICES

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Setting to the polyurethane foam which the constituent containing the poly isocyanate and a polyol component is made to react, and is obtained, the above-mentioned polyol component is (1) between ester bonds. A with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group and (2) Flexible polyurethane foam characterized by containing the polyester polyol which has at least one side of the radicals which the hydrogen atom combined with the frame which the total number becomes from five or more carbon atoms and a hetero atom, and polyether polyol.

[Claim 2] It is flexible polyurethane foam according to claim 1 whose above-mentioned polyester polyol is 50 or less % of the weight when the total quantity of the above-mentioned polyester polyol and the above-mentioned polyether polyol is made into 100 % of the weight.

[Claim 3] The above-mentioned polyol component is flexible polyurethane foam containing the hydroxy compound which has ether linkage and an ester bond in a monad according to claim 1 or 2.

[Claim 4] The above-mentioned polyol component is flexible polyurethane foam given in claim 1 containing the polyester polyol which has the end hydroxyl group of the 2nd class thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] It is flexible polyurethane foam characterized by containing at least one side of the polyester polyols which have the hydroxy compound and the end hydroxyl group of the 2nd class with which the above-mentioned polyol component has ether linkage and an ester bond in a monad in the polyurethane foam which the constituent containing the poly isocyanate and a polyol component is made to react, and is obtained, and polyether polyol.

[Claim 6] The above-mentioned polyol component is flexible polyurethane foam given in claim 1 containing polymer polyol thru/or any 1 term of 5.

[Claim 7] The above-mentioned constituent is flexible polyurethane foam given in claim 1 which contains the aromatic series secondary amine system compound of 1 – 25 weight section when polyol contained in the above-mentioned polyol component is made into the 100 weight sections thru/or any 1 term of 6.

[Claim 8] The above-mentioned constituent is (1) to an end or pars intermedia. A with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group and (2) It has at least one side of the radicals which the hydrogen atom combined with the frame which the total number becomes from five or more carbon atoms and a hetero atom. The isocyanate radical contained in the other end at the above-mentioned poly isocyanate, and one active group which reacts, Or the active hydrogen radical contained in the polyol in the above-mentioned polyol component and one active group which reacts (these active groups are combined with the carbon atom of the next door of the carbon atom of the end of a chain, or the carbon atom of this end.) Flexible polyurethane foam given in claim 1 containing the end monofunctional nature compound which it has thru/or any 1 term of 7.

[Claim 9] The loudspeaker edge characterized by becoming claim 1 thru/or any 1 term of 8 from the flexible polyurethane foam of a publication.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the small flexible polyurethane foam (henceforth "soft foam") of lowering, such as tensile strength, when it is hard to hydrolyze and exposes to ozone. Moreover, physical properties of this invention, such as tensile strength and elongation, improve more, that it is hard to produce degradation by ultraviolet rays etc. in addition, it has moderate permeability and a moldability is related with the soft foam which has the waterproofness which was good and was excellent. Furthermore, this invention relates to the loudspeaker edge which consists of soft foam excellent in the engine performance of these versatility. Moreover, the soft foam of this invention can be used in wide range applications, such as sealants, such as a roll of the sound insulating material for hard disk drive units besides a loudspeaker edge, a damping material, and various printers, and a toner cartridge.

[0002]

[Description of the Prior Art] There are two kinds of soft foam, the form (henceforth "ester system form") obtained using polyester polyol and the form (henceforth "ether system form") obtained using polyether polyol. the effect of the polyol which uses the property of such forms — strong — winning popularity — a difference of the molecular structure of polyol and the intermolecular cohesive force of form etc. — the — mechanical differs from chemical property fundamentally.

[0003] Ester system form has a fine cel and it has the outstanding appearance, and tensile strength, elongation, etc. are large and the elongation after compression molding is dramatically excellent especially compared with ether system form. Moreover, ester system form is excellent also in oilproof and solvent resistance, and is chemically stable, and thermal resistance and its weatherability are also good. However, ester system form has the big trouble of the lowering on the strength by hydrolysis of an ester bond resulting from the polyester polyol used for form generation. Hereafter, it is called moisture-proof heat aging nature that this hydrolysis is suppressed. Furthermore, a hysteresis loss is a little large and ester system form does not fit the application as shock absorbing material.

[0004] On the other hand, ether system form is dramatically excellent in respect of hydrolysis compared with ester system form. Moreover, flexibility, stability, etc. are good. However, oilproof, solvent resistance, etc. are inferior compared with ester system form. Moreover, the very low thing of permeability is hard to be obtained, tensile strength, its elongation, etc. are small, and its lowering of the reinforcement by compression molding and elongation is especially large. Furthermore, compared with ester system form, it is fairly inferior also about degradation at the time of being exposed to ozone. Therefore, although there is the advantage that it is hard to hydrolyze and excels in moisture-proof heat aging nature, in many applications, the actual condition is that ester system form is used actually. Hereafter, it is called ozone proof degradation nature that degradation by the above-mentioned ozone is suppressed. Furthermore, ether system form is inferior compared with ester system form also about degradation (it is hereafter called weatherability that degradation by these ultraviolet rays etc. is suppressed.) by ultraviolet rays etc.

[0005] moreover — original — soft foam — porosity — it is — ester system form and ether system form — even if all carry out heating compression, they cannot acquire necessary waterproofness. The following approaches are proposed in order to solve this waterproof problem.

** Prepare a waterproof coat in the front face of soft foam.

** Sink into soft foam, make it dry the emulsion of a fluoro resin, remove water, and consider as water-repellent form.

[0006] However, it is difficult to form a homogeneous coat without water permeability in the front face of the soft foam in which much micropore carries out opening by the approach of **. Moreover, the raw material which forms a coat has many heat-resistant low things, and a coat becomes soft at the time of heating compression, it fuses, and it may be destroyed. Furthermore, by this approach, cost becomes high.

It is quite difficult to make homogeneity carry out impregnation of the emulsion of a fluororesin to the soft foam which made permeability low on the other hand, in order to raise waterproofness by the approach of **. Moreover, though impregnation is able to be carried out, it is difficult to remove moisture from form thoroughly, and waterproofness tends to become heterogeneity. Furthermore, the emulsion of a fluororesin also has the problem of becoming what has the dramatically expensive and expensive form obtained.

[0007] Moreover, polyester polyol and polyether polyol are used together and to develop the form which combines and has the advantage of ester system form and ether system form is also tried. However, in both the polyols of a general purpose, it is inferior to compatibility, and unless it exceeds at least 50 % of the weight and usually carries out polyester polyol to especially 80% of the weight or more, it cannot mix to homogeneity, but phase separation is produced, and normal form cannot be obtained. However, when polyester polyol is blended with a large quantity as mentioned above, good form of balance, such as physical properties, cannot be obtained.

[0008] In addition, by introducing an ester bond into polyether polyol and using this polyol, the property of form is raised and the attempt like is made. Moreover, the approach of using the approach of making it react to this combining a specific foam stabilizer etc., a hydroxyl-group end prepolymer, and an isocyanate end prepolymer etc. is proposed using special polyols, such as phosphorus-containing polyester polyol. Furthermore, also in the technical field which joins form to the epidermis which consists of a polyvinyl chloride etc., concomitant use with specific polyester polyol and polyether polyol is proposed by mould shaping.

[0009] however, these are carried out in the limited fields, such as filter forms (JP,52-35077,B, JP,55-27315,A, etc.), semi-rigid foam, etc. without the cel film (JP,3-26694,B, JP,62-148516,A, etc.), -- **** -- it does not pass and is not put in practical use in the technical field of common soft foam. Moreover, the specific polyester polyol which introduced the ester bond into the above-mentioned polyether polyol cannot change the property of form a lot, when the process for making these generate is complicated, is also expensive and uses it independently. Furthermore, concentration of the ester group introduced into the form obtained can be low, and the physical properties of form etc. cannot fully be raised, either.

[0010] Although soft foam is used in many applications, especially ester system form is conventionally used abundantly as a raw material of a loudspeaker edge. It connects with cone paper and this cone paper, and the loudspeaker is constituted by the frame for fixing the magnet for driving the voice coil for driving cone paper, and this voice coil, and this magnet. And a loudspeaker edge is a member for connecting cone paper and a frame and enabling a free oscillation of cone paper. What fabricated the sheet of the thing which was made to carry out impregnation of the resin to the thing and fabric which carried out press forming of the soft foam as current and this member, and carried out thermoforming of it, rubber, or thermoplastics is used.

[0011] In order to hold to a position having the flexibility of extent which does not bar a free oscillation of ** cone paper on this loudspeaker edge, and ** cone paper, to prevent contact on a voice coil and the frame of a magnet and to maintain a linear oscillation, It has the rigidity for it being flexible in a lengthwise direction and supporting the weight of a loudspeaker cone and a voice coil in a longitudinal direction, ** In order to insulate the exterior in a loudspeaker box, to reduce a **** operation of a sound, to raise the sound pressure of a low temperature range and to improve the tone quality of the playback sound of a loudspeaker, various kinds of functions, like permeability is low are demanded.

[0012] And as a raw material of a loudspeaker edge, ester system form has so far been used mainly. Usually this loudspeaker edge cuts down a sheet with a thickness of about 10mm from elasticity slab form, presses this with the making machine by which temperature control was carried out to about 200 degrees C, is obtained, and is used, joining to cone paper and a frame. The loudspeaker edge which consists of soft foam has the following advantage compared with the loudspeaker edge which has the various above-mentioned functions and consists of other raw materials.

[0013] ** Since it is lightweight and flexible, when it is used for the diameter loudspeaker of a header, playback efficiency does not fall. Moreover, since there is little generating of the sound from the edge section, few good playback sounds of a noise are obtained.

** Three-dimensional shaping is possible and it can respond to the broad amplitude.

** Since the elasticity of the ingredient itself is excellent, there is little degradation of the tone quality by the creep of an edge at the time of playback of the amount of Oto. Cone paper can be simultaneously followed also at the time of the high power of low compass, and even if it is the loudspeaker of the diameter of a header comparatively, the amount of Oto is obtained.

** A degree of hardness, reinforcement, etc. are easily changeable with the compression scale factor at the time of compression molding. Moreover, the lowest resonance frequency produced by the weight of each part material and other dispersion can be adjusted by changing a compression scale factor.

** A raw material and compression molding do not take much cost.

[0014] However, an audio system comes to be carried in an automobile and longer-term endurance came to be searched for strongly in recent years. Although adoption of the door structure which installed the loudspeaker in the door trim of an automobile especially recently is increasing, when the moisture of storm sewage etc. invades from between a door trim and shell plates, internal humidity is high more than imagination. therefore -- the soft foam which is originally a porosity raw material -- an ester system and an ether system -- even if all carry out heating compression, they cannot be made into the loudspeaker edge which has necessary waterproofness. Moreover, when the loudspeaker edge which consists of ester system form is used, it has become clear that the wet heat degradation becomes a big problem.

Furthermore, there is also a problem even if it is the loudspeaker which used the loudspeaker edge which consists of ester system form from a weatherproof viewpoint, that it cannot be used as an object for mount of the type installed in the back tray of the automobile which is easy to receive direct sunlight.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Even if the loadings are 50 or less % of the weight especially by solving the above-mentioned trouble and using specific polyester polyol with sufficient compatibility with polyether polyol, this invention is excellent in compatibility and makes it a technical problem to offer the loudspeaker edge using the soft foam and it by which moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature have been improved fairly. Moreover, this invention makes it a technical problem to offer the loudspeaker edge using the soft foam and it by which tychopotamic was improved by blending a specific aromatic series secondary amine system compound by blending a specific end monofunctional nature compound with the loudspeaker edge and list using the soft foam and it whose ozone proof degradation nature improved more.

[0016]

[Means for Solving the Problem] Setting the soft foam of the 1st invention to the polyurethane foam which the constituent containing the poly isocyanate and a polyol component is made to react, and is obtained, the above-mentioned polyol component is (1) between ester bonds. A with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group and (2) It is characterized by containing the polyester polyol which has at least one side of the radicals which the hydrogen atom combined with the frame which the total number becomes from five or more carbon atoms and a hetero atom, and polyether polyol.

[0017] Moreover, in the polyurethane foam which the soft foam of the 5th invention makes the constituent containing the poly isocyanate and a polyol component react, and is obtained, the above-mentioned polyol component is characterized by containing at least one side of the polyester polyols which have the hydroxy compound and the end hydroxyl group of the 2nd class which have ether linkage and an ester bond in a monad, and polyether polyol.

[0018] Above, "a polyol component", the foaming agent besides various kinds of polyols, the catalyst, the foam stabilizer, etc. contain. Moreover, the aromatic series secondary amine system compound of the 7th invention, the end monofunctional nature compound of the 8th invention, etc. can be blended with the above "a constituent" if needed. Although water is mainly used as a foaming agent, dichloromethane etc. can also be used together for the purpose of control of generation of heat etc. As a catalyst, an amine system catalyst especially tertiary amine, and organic tin compounds, such as stannous octoate, Djibouti rutin diacetate, and dibutyltin dilaurate, are usually used together. Moreover, as a foam stabilizer, the block copolymer of a general-purpose dimethylpolysiloxane and a general-purpose polyether etc. can be used. In addition, conductive matter, such as an anti-oxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, and carbon black, a coloring agent, various bulking agents, etc. may be blended.

[0019] It can use without restricting especially the thing generally used for manufacture of soft foam as the above "the poly isocyanate." For example, denaturation objects, such as toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane diisocyanate (MDI) and mixture of TDI and MDI, or TDI, MDI, etc. can be used. In addition, aromatic series system poly isocyanates, such as a polymeric MDI, 1,5-naphthalene diisocyanate, tolidine di-isocyanate (TODI), PARAFENI range isocyanate, xylylene diisocyanate (XDI), and tetramethyl xylenediisocyanate, can be used. Moreover, aliphatic series systems, such as hexamethylene di-isocyanate, Hydrogenation XDI (H6 XDI), Hydrogenation MDI (H12MDI), isophorone diisocyanate, cyclohexyl diisocyanate, and lysine diisocyanate (LDI), or alicycle group system poly isocyanate can also be used.

[0020] As polyol contained in a polyol component, the polyester polyol (henceforth "long-chain polyester polyol") and the "polyether polyol" which have either [at least] "(1) With a carbon numbers of five or more hydrocarbon group" or the "(2) Radicals which the hydrogen atom combined with the frame which the total number becomes from five or more carbon atoms and a hetero atom" (henceforth a "hetero atom content radical") between ester bonds are used together.

[0021] Long-chain polyester polyol is excellent in compatibility with polyether polyol compared with the polyester polyol which has the hydrocarbon group of the conventional short chain, and even if this long-chain polyester polyol is 50 or less % of the weight among the polyol whole quantity, a reaction can

progress satisfactory at all and it can obtain the soft foam of good quality. In addition, the frame which constitutes an above-mentioned hydrocarbon group and an above-mentioned hetero atom content radical may be a straight chain-like, and may branch. Moreover, the carbon number of all the hydrocarbon groups between the ester bonds of long-chain polyester polyol and the total number of the carbon atom of a hetero atom content radical and a hetero atom do not need to be five or more. This long-chain radical can consider as the long-chain polyester polyol which is excellent in compatibility with polyether polyol in especially a foaming reaction process, if the total of the hydrocarbon group between ester bonds and a hetero atom content radical is 1/2 or more preferably 1/3 or more.

[0022] As for the loadings of long-chain polyester polyol, from the point of moisture-proof heat aging nature, it is desirable that it is 50 or less % of the weight like the 2nd invention rather. If loadings are 50 or less % of the weight, the soft foam of the moisture-proof heat aging nature of ether system form and the property which excelled more than equivalent can be obtained.

[0023] Long-chain polyester polyol can be obtained by the condensation reaction of the polyhydric alcohol (henceforth "long-chain polyhydric alcohol") which has a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group, and the dibasic acid (henceforth a "short chain dibasic acid") which has a with a carbon number of four or less hydrocarbon group. Moreover, it can also obtain by the condensation reaction of the polyhydric alcohol (henceforth "short chain polyhydric alcohol") which has a with a carbon number of four or less hydrocarbon group, and the dibasic acid (henceforth a "long-chain dibasic acid") which has a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group. Furthermore, long-chain polyhydric alcohol and a long-chain dibasic acid can be made to be able to react, it can also prepare, and the long-chain polyester polyol which was excellent in this case with compatibility with polyether polyol is obtained. Moreover, the ring opening polymerization of the ring compound which has a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group can also be made to be able to generate, and the polycarbonate polyol using long-chain polyhydric alcohol etc. can be used as long-chain polyester polyol.

[0024] As long-chain polyhydric alcohol, methyl pentanediol (carbon number; 6), Pentanediol (carbon number; 5), trimethylol propane (carbon number; 6), Hexandiol (carbon number; 6), neopentyl glycol (carbon number; 5), Trimethyl hexandiol (carbon number; 9), 3-methyl-1,5-pantanediol (carbon number; 6), 1, 9-nonane diol (carbon number; 9), methyl -1, 8-octanediol (carbon number; 9), cyclohexane dimethanol (carbon number; 6), etc. can be used. Moreover, the castor oil (carbon number; 18x3+3) which uses a polytetramethylene ether glycol (PTMG), dimer diol (carbon number; 36), or the ricinoleic-acid ester of a glycerol as a principal component can also be used.

[0025] As a long-chain dibasic acid, the thing of aliphatic series systems, such as an azelaic acid (carbon number; 7), sebacic acid (carbon number; 8), and dodecane diacid (carbon number; 10), can be used. Moreover, the thing of alicycle group systems, such as a thing of aromatic series systems, such as a phthalic acid, isophthalic acid, and a terephthalic acid (for all, a carbon number is 6 above), and cyclohexane dicarboxylic acid (carbon number; 6), or the above-mentioned dimer acid can also be used. long-chain polyester polyol — these long-chain polyhydric alcohol and a long-chain dibasic acid — respectively — one sort — or two or more sorts can be used or a dehydration condensation reaction can be made to generate using the polyhydric alcohol or the dibasic acid of a short chain. Furthermore, long-chain polyester polyol can also be obtained by carrying out ring opening polymerization of the lactone which is the ring compounds which have a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group, such as a methyl valerolactone (carbon number; 5) and a caprolactone (carbon number; 5).

[0026] In addition, the above-mentioned dimer diol is obtained by carrying out hydrogenation of the dimer acid generated by the thermal polymerization of the unsaturated fatty acid of the carbon number 18 of the vegetable fat acid which refines drying oil, semi-drying oil, etc. and is obtained, and is mainly the aliphatic series or alicyclic diol of a carbon number 36. If very many alcohol or acids of a carbon number are used like this dimer diol or dimer acid, especially since the long-chain polyester polyol which was excellent with compatibility with polyether polyol is obtained, it is desirable. Moreover, dimer diol and dimer acid may be used together with the polyhydric alcohol of long-chain [other] or a short chain, or a dibasic acid. In this case, 10 % of the weight or more, then the long-chain polyester polyol which was fully excellent in compatibility of the whole quantity of polyhydric alcohol or a dibasic acid can be obtained for dimer diol and dimer acid.

[0027] Moreover, long-chain polyester polyol can also be prepared using the long-chain polyhydric alcohol or the long-chain dibasic acid which has a hetero atom content radical. O, S, N, etc. are mentioned as a hetero atom contained in a hetero atom content radical. Such a radical is formed by using a diethylene glycol, dipropylene glycol, etc. If it is a diethylene glycol, it is -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂ between ester bonds. — The long-chain polyester polyol which has a radical (the total number of a carbon atom and an oxygen atom; 5) is obtained.

[0028] In long-chain polyester polyol, although elongation improves when the alcohol of two organic

functions is used, hardness does not improve. However, when the alcohol of three organic functions like trimethylol propane is used, elongation and hardness improve. Thus, the long-chain polyester polyol to which the difference used the polyhydric alcohol of two to 4 organic functions of a certain thing for the function is suitable for soft foam, and should just choose the number of organic functions suitably according to the property of form demanded. In addition, since form becomes hard too much when the polyhydric alcohol of five or more organic functions is used, the polyhydric alcohol of such many organic functions is not suitable as an object for soft foam.

[0029] Moreover, 400 to about 2000 are suitable for the molecular weight per one organic functions of polyhydric alcohol. Furthermore, the molecular weight of the long-chain polyester polyol obtained has the desirable range of 800-6000, and the hydroxyl value has desirable 40 - 120 mgKOH/g extent. When the molecular weight of long-chain polyester polyol is 800 (a hydroxyl value is 120 or more mgKOH/g) or less, the crosslinking density of a form generate time becomes high too much, and serves as hard form.

Moreover, when molecular weight is 6000 (a hydroxyl value is 40 or less mgKOH/g) or more, the viscosity of long-chain polyester polyol becomes high too much, and it is hard coming to deal with it.

[0030] In this invention, the polyester polyol which has a with a carbon number of four or less hydrocarbon group between [other than long-chain polyester polyol] ester bonds can also be used together as polyester polyol. As polyester polyol which has the hydrocarbon group of this short chain, what is used in manufacture of soft foam can usually be used. The polyester polyol of this short chain can be used in the range in which the good compatibility of polyester polyol and polyether polyol is not barred. When the total quantity of long-chain polyester polyol and the polyester polyol of this short chain is made into 100 % of the weight, as for that quantitative ratio, it is desirable to consider as 70 or less % of the weight.

[0031] As polyester polyol of a short chain, what is obtained by the condensation reaction of the following polyhydric alcohol and a dibasic acid can be used. As polyhydric alcohol, dihydric alcohol, such as ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, and 1,3-butanediol, can be used. Moreover, as a dibasic acid, a succinic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a maleic acid, a fumaric acid, etc. can be used.

[0032] Moreover, as the above "polyether polyol" used together with long-chain polyester polyol, what carried out the addition polymerization of the alkylene oxide at random or the letter of a block can be used for the starting material which has two or more active hydrogen. As this starting material, amines, such as polyhydric alcohol, such as propylene glycol, dipropylene glycol, a glycerol, trimethylol propane, and pentaerythritol, and ethylenediamine, and tolylenediamine, are mentioned. Furthermore, above PTMG etc. can also be used and these have ether linkage. Moreover, the denaturation object of various kinds of above-mentioned polyols etc. can also be used. As alkylene oxide, ethyleneoxide, propylene oxide, trimethylene oxide, butylene oxide, styrene oxide, alpha-methyl trimethylene oxide, 3, and 3'-dimethyl trimethylene oxide etc. is mentioned.

[0033] Although long-chain polyester polyol has sufficient compatibility with polyether polyol especially in a foaming reaction process, since it raises compatibility more, it can also use together "the hydroxy compound which has ether linkage and an ester bond in a monad" like the 3rd invention. Polyester polyether polyol is mentioned as a typical thing of such polyol. Moreover, urethane denaturation polyols, such as a constituent using the prepolymer which has a hydroxyl group or an isocyanate radical, can also be used for what introduced the ester group into intramolecular, and an end using a reaction with isocyanate. The hydroxy compound which has ether linkage and an ester bond in this monad has the polyester part and the polyether part in that intramolecular, and its compatibility of long-chain polyester polyol and polyether polyol improves further according to an operation like that compatibilizer.

[0034] Moreover, in this invention, compatibility can be raised also by using together the polyester polyol which has the end hydroxyl group of the 2nd class like the 4th invention. As this "polyester polyol which has the end hydroxyl group of the 2nd class", propylene glycol, 1,3-butanediol, etc. the polyol from which an adipic acid etc. is obtained by condensing are mentioned. When the whole quantity of polyol is made into 100 % of the weight, as for the polyester polyol which has the hydroxy compound and the end hydroxyl group of the 2nd class which have ether linkage and an ester bond in these monads, it is desirable to use it by the quantitative ratio of extent 30 or less % of the weight.

[0035] The reason whose compatibility improves by the activity of the polyester polyol which has this end hydroxyl group of the 2nd class is not clear. It is also considered to be a cause that a polarity and hydrogen bond become [the way which the alkyl group of short chains, such as a methyl group, has combined] weaker a little in the hydroxyl group of an end or the carbon atom of the next door of an ester group, and compatibility with polyether polyol improves rather than a hydrogen atom in it. Moreover, it is also considered that the reactivity as polyol falls, will become near with the activity of polyether polyol, the reaction of the polyol of an ester system and an ether system advances at a comparable rate in each process of the stability of a bubble, growth, and resinification from generation of a bubble, and ester system form and ether system form generate similarly according to steric hindrance. Both forms make a

homogeneity layer by it, or the degree of dispersion becomes high, and ester system form and ether system form are considered that the soft foam distributed minutely micro is formed.

[0036] Moreover, in the 5th invention, the long-chain polyester polyol made indispensable in the 1st invention does not contain for a polyol component. However, compared with the polyester polyol of a short chain, the specific polyester polyol which is excellent in compatibility with polyether polyol is used together. Therefore, the soft foam which has the advantage of ester system form and ether system form like the 1st invention is obtained, and the loudspeaker edge which has practical waterproofness can be obtained.

[0037] In this invention, since the reinforcement of the form obtained, hardness, etc. are raised, polymer polyol can be used together like the 6th invention. This "polymer polyol" carries out the graft polymerization of acrylonitrile, the styrene, etc. to polyether polyol etc. Especially as polymer polyol, what has the weight ratio of a styrene component and an acrylonitrile component in the range of 80 / 20 – 50/50 is desirable.

[0038] Moreover, when there is little solid content in polymer polyol, in order to fully raise the reinforcement of the form obtained, hardness, etc., it is necessary to blend this polyol so much. in that case, the loadings of other polyols, such as long-chain polyester polyol and polyether polyol, -- not reducing -- it does not obtain but amelioration of reinforcement and elongation serves as imperfection. Therefore, when the solid content in polymer polyol makes polymer polyol 100 % of the weight, what is 30 % of the weight or more is desirable. When the whole quantity of polyol is made into 100 % of the weight, as for this polymer polyol, it is desirable to use it by the quantitative ratio of extent 30 or less % of the weight.

[0039] In the 1st invention, polyester polyol or polymer polyol etc. which has the end hydroxyl group of the 2nd class besides being polyester polyether polyol etc. as mentioned above besides indispensable long-chain polyester polyol and polyether polyol can be used together. However, as for the total quantity of long-chain polyester polyol and polyether polyol, it is desirable to carry out to more than amount extent of one half of all polyols at least.

[0040] In the 1st invention, soft foam equipped with practical moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature can be obtained by using together long-chain polyester polyol and polyether polyol. Moreover, when the 5th invention also uses the polyester polyol which is excellent in compatibility with specific polyether polyol, the soft foam which has the property which was excellent like the 1st invention can be obtained. Furthermore, since especially ozone proof degradation nature is raised more, the aromatic series secondary amine system compound of the amount of specification can also be blended with a constituent like the 7th invention. The soft foam which has the more excellent ozone proof degradation nature by this can be obtained.

[0041] As the above "an aromatic series secondary amine system compound" (henceforth a secondary amine compound), a - diphenyl-p-phenylene diamine, p-(p-tosyl amide) diphenylamine, and phenyl-1-naphthylamine, alkylation diphenylamine, N, and N'4, 4'-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine, mixed diaryl-p-phenylene diamine, an octyl-ized diphenylamine, etc. are mentioned. Moreover, the compound of amine-ketone systems, such as Pori (2, 2, 4-trimethyl -1, 2-dihydroquinoline) and 6-ethoxy-1,2-dihydro-2,2,4-thimethyl-quinoline, etc. can also be used.

[0042] These secondary amine compound is used as antioxidants, such as rubber, etc. However, having the operation to which these compounds control ozone degradation of polyurethane foam is not known. Moreover, when using it as an antioxidant of rubber etc., the loadings are usually hundreds to thousands of ppm, and at most about 5000 ppm to rubber. On the other hand, in this invention, it blends with more than 3 weight sections and also more than 5 weight sections, and a large quantity especially more than 1 weight section to polyol. Even if it converts this into the loadings to form, 7000 ppm or more become 2 weight sections and also more than the 3.5 weight sections especially. Thus, in this invention, the secondary amine compound is used so much greatly exceeding the usual loadings of about [that the operation and effectiveness are not known] and the former.

[0043] The above-mentioned secondary amine compound may use only one sort, and may use two or more sorts together. Under 1 weight section of improvement in ozone proof degradation nature is not enough as the loadings of this compound. Moreover, when these loadings exceed 25 weight sections, it is difficult to react and to stiffen a constituent and normal form may not be obtained. Especially the loadings of a secondary amine compound have the desirable range of 1 – 10 weight section. If it is these loadings, soft foam equipped with the outstanding ozone proof degradation nature is obtained, a reaction and hardening are also simultaneously easy, and it is satisfactory [an actuation top] and desirable.

[0044] Moreover, weatherability is also improved by combination of this secondary amine compound while especially ozone proof degradation nature improves. However, in order to raise weatherability further, it is desirable to add an ultraviolet ray absorbent. As an ultraviolet ray absorbent, various kinds of things, such as a benzotriazol system, a benzophenone system, a salicylic-acid system, and a hindered amine system,

can be used. Furthermore, the ultraviolet ray absorbent of a specific piperidine system can also be used. The loadings of an ultraviolet ray absorbent have about 0.5 – 1.5 especially desirable % of the weight 0.1 to 3% of the weight, when polyol is made into 100 % of the weight. In addition, a secondary amine compound and an ultraviolet ray absorbent may be simultaneously added, in case you may add beforehand to a polyol component or the poly isocyanate and a polyol component and the poly isocyanate are mixed.

[0045] Furthermore, the radical which the hydrogen atom combined with the frame to which a with a carbon numbers of five or more hydrocarbon group and the total number become an end or pars intermedia from five or more carbon atoms and a hetero atom like the 8th invention in the soft foam of this invention (It is hereafter called a "hetero atom content radical" like the case of the 1st invention.) The isocyanate radical which has at least inner one side and is contained in the other end at the above-mentioned poly isocyanate, and one active group which reacts, Or the active hydrogen radical contained in the polyol in the above-mentioned polyol component and one active group which reacts (these active groups are combined with the carbon atom of the next door of the carbon atom of the end of a chain, or the carbon atom of this end.) The constituent containing the end monofunctional nature compound which it has can also be used, and the soft foam which has the waterproofness which was more excellent with this can be obtained.

[0046] The radical which branched [the straight chain-like radical or] is sufficient as the hydrocarbon group and hetero atom content radical of the above "an end monofunctional nature compound", and a saturation radical or a partial saturation radical is sufficient as them. Furthermore, an others and aromatic series radical, alicycle group machines, or these radicals may be included. [radical / aliphatic series] Although an end monofunctional nature compound may have one sort of the hydrocarbon group of these various kinds, and a hetero atom content radical and has two or more sorts of hydrocarbon groups and hetero atom content radicals, it may be mixture.

[0047] Moreover, especially, eight to about 36 are desirable, and the carbon number or the number of hetero atoms of a hydrocarbon group and a hetero atom content radical takes into consideration 6–48, the waterproofness needed, the ease of dealing with it, etc., and should just choose these suitably.

Furthermore, as an end monofunctional nature compound, one kind of the compound which has the above "an isocyanate radical or an active hydrogen radical, and one active group that reacts" may be used, and two or more sorts of various kinds of things may be used together.

[0048] The above-mentioned end monofunctional nature compound means that the above-mentioned active group has combined only with one of these two or more molecule ends of the compound which has two or more molecule ends. Pars intermedia other than an end is constituted by the radical containing hetero atoms, such as a hydrocarbon group or $-\text{NH}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{CO}-$, and $-\text{N}(\text{R})-$ (R is taken as an alkyl group.). Moreover, one [at least] carbon number of the hydrocarbon group combined with the both sides of these radicals and the hetero atom content radicals or the total number of a carbon atom and a hetero atom should just be five or more.

[0049] As an end monofunctional nature compound, mono-isocyanates, such as octadecyl isocyanate and mono-isocyanate guided from the mixture of a hexadecyl amine and an octadecyl amine, can be used. Moreover, monoalcohol, such as monoalcohol (for example, $\text{ROCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ etc.) which has $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, etc., can also be used for a 1-octanol, 1-decanol, lauryl alcohol, oleyl alcohol, other branching higher-alcohol, and end side. Furthermore, the monoamine which has $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, etc. in an octyl amine, lauryl amine, octadecyl amine, and end side can be illustrated. In addition, the silicone system foam stabilizer which has a hydroxyl group can also be used also [end] as this end monofunctional nature compound.

[0050] the case where the loadings of an end monofunctional nature compound make the total quantity of the poly isocyanate and polyol the 100 weight sections — 0.1 – 35 weight section — desirable — 0.1 – 25 weight section — the range of 0.3 – 10 weight section is especially preferably suitable. Loadings are determined by waterproofness needed in consideration of a reactant difference with the class of functional group and the poly isocyanate which is a principal component, and polyol etc., such as a carbon number of the hydrocarbon group of the end monofunctional nature compound to add. Sufficient waterproofness is not acquired with these loadings being under the 0.1 weight section. On the other hand, since the shaping of form itself becomes difficult or properties which soft foam originally has, such as the physical properties of the form obtained, are spoiled exceeding 35 weight sections when many, it is not desirable.

[0051] By combination of an end monofunctional nature compound, the waterproofness of the soft foam obtained becomes what was excellent enough. However, in order to raise this waterproofness more, principal components, such as the poly isocyanate and polyol, also have the water proof effectiveness larger [the hydrophobic thing] than the thing of a hydrophilic property. Moreover, it is larger for the water proof effectiveness to enlarge surface area of form as much as possible. Therefore, the finer one of a form cel is desirable, and, as for especially the number of cels, it is desirable 50 pieces / to be referred to as 55 pieces / 25mm or more, and 60 more pieces / 25mm or more 25mm or more. The waterproofness by which this number of cels was stabilized in 50 pieces / less than 25mm may not be acquired.

[0052] In addition, monoalcohol, monoamine, etc. are blended with the polyol component and the end monofunctional nature compound should just blend mono-isocyanate with the poly isocyanate beforehand. Moreover, in case a polyol component and the poly isocyanate are mixed, you may add simultaneously. Furthermore, since reactivity is low compared with polyol, the poly isocyanate, etc., even if it adds after reaction initiation of urethane generation, what checks form generation does not have this end monofunctional nature compound.

[0053] The loudspeaker edge of the 9th invention is characterized by becoming claim 1 thru/or any 1 term of 8 from the soft foam of a publication.

[0054] When installing the loudspeaker using the loudspeaker edge which consists of soft foam in the door trim of an automobile, it is as aforementioned that the moisture which trespasses upon the interior, such as storm sewage, is a problem. The waterproof index required of the soft foam which constitutes the loudspeaker edge used for such a loudspeaker for mount is that there are not leakage of water and water penetration in the water pressure of 30mm for 12 hours or more. In 50% of compressibility, the water absorption measured by the after-mentioned approach in order to satisfy this military requirement is 2% or less, and is [% / of compressibility / 10% or less and / 80] JIS of the soft foam before compression molding (thickness: 10mm). The permeability measured by L1096 (A law) is 0.5 – 10 cc/cm² and a second, and it is JIS of the form after compression molding. The permeability measured by P8117 should just be 20 seconds or more.

[0055] When the water absorption of soft foam exceeds the upper limit in each compressibility, waterproofness cannot serve as imperfection and it cannot be used as edge material of the loudspeaker especially arranged inside the door trim of an automobile. Moreover, since the temperature in the case of pressing soft foam will be a considerable elevated temperature if it carries out from the thermal resistance of form, it needs to fabricate promptly. And when a shaping rate is large and the permeability of soft foam is too low, the loudspeaker edge from which the air in form carries out a cushion operation, and shaping is difficult and is obtained may deform. When this permeability is too high, even if it compresses at a high rate across the practical range, permeability does not become low enough but waterproofness serves as imperfection.

[0056] In the soft foam of this invention, the demerit of ester system form and each ether system is suppressed, and it has become the form which has each advantage. For example, the soft foam which combines and has the mechanical characteristic and ozone proof degradation nature which were excellent in ester system form, and the moisture-proof heat aging nature which was excellent in ether system form can be obtained. Moreover, the soft foam of low aeration is obtained comparatively, without removing the cel film beyond the need, since the compatibility of the polyol to be used is good. Thus, in this invention, it has the outstanding moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature, and soft foam with very high endurance can be obtained, and the loudspeaker edge of the especially excellent engine performance can be obtained.

[0057]

[Embodiment of the Invention] The constituent which consists of the poly isocyanate shown in tables 1-2 (example of a comparison) and tables 3-11 (example), polyol, a catalyst, a foam stabilizer, etc. was used, and elasticity slab form was manufactured according to the conventional method. The detail of each component is as follows. In addition, polyether polyol is contained in after-mentioned polyester polyether polyol (trade name "3P56B") and polymer polyol (trade name "CP3943") in the examples 25 and 27. Moreover, polyether polyol is contained in the after-mentioned polymer polyol (trade name "CP3943") in the examples 29, 31, 33, 47, 49, and 51.

[0058] Polyol a trade name "N2200" (Japan polyurethane incorporated company make) : (1) Diethylene GURIKO (DEG) and trimethylol propane, The polyester polyol, the hydroxyl value (OHV);60b trade name "GP3000" (made in [incorporated company] formation [Mitsuhiro]) to which condensation of the adipic acid was carried out : The polyether polyol of three organic functions of the propylene oxide base which used the glycerol as starting material, OHV;56c trade name "GP2000" (made in [incorporated company] formation [Mitsuhiro]): Polyether polyol of two organic functions of the propylene oxide base, OHV;56

[0059] d) trade name "3P56B" (Takeda Chemical Industries, Ltd. make): -- the polyester polyether polyol which added a phthalic acid and propylene glycol to the trade name "PPG1500" (company make, polyether polyol), 75/25 (weight ratio) with a trade name "PPG3000" (company make, polyether polyol) of the mixed elegance of a quantitative ratio, and OHV;56[0060 --] e) trade name "KURAPORU P2010" (Kuraray Make): -- the polyester polyol to which condensation of the polyester polyol, OHV;56f trade name "KURAPORU F3010" (Kuraray Make):methyl pentanediol and trimethylol propane to which condensation of methyl pentanediol and the adipic acid was carried out, and the adipic acid was carried out, the polyester polyol to which ring opening polymerization of the OHV;56g trade name "KURAPORU L2010" (Kuraray Make):methyl valerolactone was carried out, and OHV;56[0061 --] Trade name "new pole F1212-

29" (Asahi Denka Kogyo K.K. make) : h) Hexandiol, The polyester polyol, the OHV;65i trade name "TA 22-221" (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd. make) to which condensation of an adipic acid and the isophthalic acid was carried out : Hexandiol and neopentyl glycol, the polyester polyol to which condensation of the adipic acid was carried out, the polyester polyol to which ring opening polymerization of the OHV;40j trade name "plaque cel 220" (Daicel Chemical Industries, Ltd. make):caprolactone was carried out, and OHV;56 [0062 --] k) Trade name "CP3943" (the Mitsubishi Kasei Dow-Jones incorporated company make); 70 % of the weight of styrene components, and the polymer polyol of 30 % of the weight of acrylic nitril and solid content are 42 % of the weight and OHV;28[0063]. l) trade name "Tess Lack 2458" (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd. make): — the polyester polyol to which condensation of DEG and the dimer acid was carried out, the polyester polyol to which condensation of OHV;70l. trade name "new ace F7-67" (Asahi Denka Kogyo K.K. make):propylene glycol and the adipic acid was carried out, the polyester polyol to which condensation of OHV;56l. "TA22-248 trade name C" (Hitachi Kasei Polymer Co., Ltd. make):1,3-butanediol and the adipic acid was carried out, and OHV;112[0064 —] (2) Poly isocyanate; trade name "TDI80" (Japan polyurethane incorporated company make)

(3) Catalyst; the amine system catalyst by Japan emulsifier incorporated company, a trade name "LV33" and the metal catalyst by Johoku chemistry incorporated company, stannous octoate (SO)

(4) Foam stabilizer; a trade name "L532", "L520", and "SZ1919" (all are the Nippon Unicar, Inc. make)

(5) Secondary amine compound; trade name "NOKURAKKU CD" (Ouchi Shinko Chemical Industries make), 4, and 4'-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine (6) Ultraviolet ray absorbent; a trade name "SANORU LS-744" (Sankyo Co., Ltd. make), 4-benzoyloxy - 2, 2, 6, and 6-tetramethylpiperidine [0065]

The piece of a trial is started from the obtained soft foam, and it is JIS. K6401 is followed and it is JIS about a consistency (kg/m3) and 25% hardness (g/cm2). According to K6402, the number of cels (an individual / 25mm) was measured. Moreover, JIS According to K6301, tensile strength (kg/cm2) and elongation (%) were evaluated. Furthermore, JIS L1096 (A law) is followed and it is JIS about permeability (cc/cm2 and second). The permeability after compression molding (second) was measured according to P8117 (A law). In addition, the following approach estimated moisture-proof heat deterioration nature, ozone proof degradation nature, and weatherability in the water absorption for evaluating waterproofness and tychopotamic, and a list.

[0066] Water absorption; the form of 50x50x20(thickness) mm is compressed in the thickness direction at 50% of compressibility, and 80%, and the weight increase when this compressed test piece being immersed in underwater [10cm] under the water surface at the water temperature of 23 degrees C for 24 hours is measured. A percentage is expressed for the rate of this increment in weight as a unit on the basis of the volume of the test piece at the time of 50% compression and 80% compression.

Water absorption (%) = [[volume [of the test piece at the time of the weight change before and behind immersion (g) / 50%, or 80% compression] (cm3)] x100]

[0067] Tychopotamic (time amount); the cylinder made of acrylic resin with a bore of 30mm is placed horizontally, the form for elasticity by which compression molding was carried out to this upper bed side by one 14 times the compressibility of this is put, and, similarly the cylinder made from an acrylic with a bore of 30mm is put on a lower cylinder and a corresponding location on the top face of this form. Then, the water of the amount used as the depth of water of 30mm is put into the interior of an up cylinder, and the existence of leakage of water and water penetration is observed visually. It aims at after 12-hour progress not having the leakage of water from the interface of the top face of soft foam, and the lower end face of an up cylinder, and the water penetration of the form itself.

[0068] Moisture-proof heat deterioration nature; in the temperature of 80 degrees C, and 95% of relative humidity, to temperature control and the ambient atmosphere by which gas conditioning was carried out, 400, 800, 1600, and when it was exposed for 2400 hours, it is JIS. Tensile strength is measured according to K6301.

Ozone proof degradation nature; JIS It is JIS when exposed to 200,400,600 and 800-hour ozone according to the ozone deterioration test of K6301. Tensile strength is measured according to K6301.

[0069] Weatherability; it is JIS when it was exposed to 100,200,300 and 400-hour ultraviolet rays at the black panel temperature of 63 degrees C using ultraviolet-rays long life fade meter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, type "FAL-31"). Tensile strength is measured according to K6301. The above assessment result is written together to tables 1-11.

[0070]

[A table 1]

表 1

		比較一例				
		1	2	3	4	5
NP2200	100					
GP3000		100	50	75	50	
GP2000			50			
SP568				25	50	
TDI80	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4	
インテックス	115	115	115	115	115	
UV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
シリコーン L532	1.50					
L520		1.20	1.20	1.20	1.20	
スタナスマクトメト	0.10	0.30	0.30	0.30	0.30	
物理性	密度	36.5	35.9	35.6	35.0	34.6
	25% 硬さ	23.5	14.5	11.5	13.5	12.5
	セル数	50	35	36	40	44
	引張強度	1.55	0.85	0.95	0.90	0.95
	伸び	250	130	180	120	140
	通気性 (L1096)	8.3	121.0	121.0	72.3	48.5
	50% 圧縮吸水率	32.1	33.5		31.2	32.6
	85% 圧縮吸水率	14.2	13.5		15.2	13.2
圧縮品 (4倍) 物理性	引張強度	24.56	12.35	11.56	12.35	11.35
	伸び	280	80	120	100	120
	通気度 (P8117)	17.5	3≥	3≥	3≥	3≥
	止水性	0.5	0.5≥			0.5≥
	湿熱暴露 400hr 80°C, 95% RH	6.14	11.73	—	—	10.78
	1600hr	0	10.50	—	—	9.65
	2400hr		9.26	—	—	8.51
	UV 暴露 200hr 400hr 600hr 800hr	18.42 11.05 6.14 0	4.32 0 —	—	—	7.60 4.20 3.41 1.70
外観 露 63°C	紫外線暴露 100hr 200hr 300hr 400hr	13.51 6.14 0	4.32 0 —	—	—	4.31 0

[0071]
[A table 2]

表 2

		比較例			
		6	7	8	9
EP3000		25		50	25
3P56B		75	100	50	75
TDI80		43.4	43.4	47.2	47.2
インテックス		115	115	125	125
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30
物理性	密度	35.5	35.8	35.1	35.0
	25% 硬さ	11.5	10.5	13.5	12.5
	セル数	48	53	46	46
	引張強度	1.10	1.20	1.33	1.36
	伸び	160	170	120	140
	通気性 (L1096)	43.5	28.3	160.0	165.0
	50% 圧縮吸水率	28.5	24.9	27.8	28.7
	85% 圧縮吸水率	13.5	12.6	13.6	14.6
	引張強度	13.12	10.35	13.85	12.46
圧縮品 （倍）物性	伸び	160	180	120	140
	通気度 (P8117)	3≥	3≥	3≥	3≥
	止水性		0.5≥		
	湿熱暴露 400hr 80°C, 95% 800hr 1600hr 2400hr	—	9.83 8.80 7.76 7.25	—	—
	オゾン 暴露 200hr 400hr 600hr 800hr	—	6.93 3.83 3.11 1.55	—	—
	紫外線暴 露 63°C 100hr 200hr 300hr 400hr	—	4.14 0	—	—

[0072]
[A table 3]

表 3

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
GP3000	50	75	50	75	50	75
クラボーラ P2010	50	25				
クラボーラ F3010			50	25		
クラボーラ L2010					50	25
TDI80	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インテックス	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン LS20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトエート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
密度	34.5	35.6	35.6	35.0	34.6	35.5
フ 25% 硬さ	19.5	17.5	20.5	16.5	17.5	15.7
* セル数	55	54	56	55	53	50
引張強度	1.55	1.25	1.82	1.65	1.35	1.25
伸び	250	180	180	140	180	180
物 通気性 (L1096)	3.2	9.5	3.0	6.5	6.1	5.6
性 50% 圧縮吸水率	28.6	28.5	24.6	28.7	28.7	28.6
85% 圧縮吸水率	13.2	18.0	12.5	12.1	13.0	13.0
引張強度	19.55	17.65	22.65	21.55	15.30	14.55
伸び	180	160	220	210	180	160
通気度 (P8117)	150.5	3.5	135.0	36.0	43.0	65.0
止水性	2≥	0.5≥			0.5	
圧縮品 14倍	湿熱暴露 400hr	17.12	17.12	21.06	20.47	14.69
	80°C, 95% RH 800hr	15.71	15.71	18.57	18.75	12.62
	1600hr	14.12	14.12	16.76	16.16	11.63
	2400hr	13.59	13.59	14.04	14.55	9.95
物性	わび 暴露 200hr	12.00	12.00	15.86	14.87	11.48
	400hr	7.24	7.24	9.74	9.16	7.04
	600hr	4.41	4.41	6.12	4.96	3.83
	800hr	1.94	1.94	2.27	1.94	1.30
	紫外線暴露 100hr	6.53	6.53	8.83	8.30	6.12
	200hr	0	0	0	0	0
	63°C 300hr					
	400hr					

[0073]

[A table 4]

表 4

		実 施 例					
		7	8	9	10	11	12
GP3000 ニ-ホ-ルF1212-29		50	75	50	75	50	75
TA22-221				50	25		
ブリッジ220		50	25		25		
TDI80 インテックス		41.5 110	41.5 110	41.9 110	41.9 110	40.1 110	40.8 110
LV33 水 シリコーン520 スタチナスオクトエート		0.30 3.00 1.20 0.30	0.30 3.00 1.20 0.30	0.30 3.00 1.20 0.30	0.30 3.00 1.20 0.30	0.30 3.00 1.20 0.30	0.30 3.00 1.20 0.30
フ オ リ ム 物 性	密度 25% 摧さ セル数 引張強度 伸び 通気性(L1096) 50% 圧縮吸水率 85% 圧縮吸水率	35.8 16.8 58 1.85 190 4.5 28.6 10.5	35.1 15.4 56 1.45 150 4.6 27.3 15.1	35.0 17.6 56 1.75 170 3.2 28.5 13.5	36.5 19.5 56 1.76 200 1.3 26.5 13.1	35.9 18.9 55 2.15 200 2.6 27.5 14.2	35.6 16.3 36 1.73 190 1.8 27.2 13.6
圧 縮 品 物 性	引張強度 伸び 通気度(P8117) 止水性 湿熱暴露 400hr 80℃, 95% 800hr 1600hr 2400hr オゾン暴露 200hr 400hr 600hr 800hr 紫外線暴露 100hr 露 63℃ 400hr	23.56 230 73.5 22.38 20.03 17.67 16.49 16.73 9.90 6.83 2.59 8.72 0 0 0	22.34 190 69.0 21.67 19.88 17.87 17.20 15.19 9.16 5.59 2.46 8.27 0 0 0	19.56 230 180.5 18.78 16.14 14.87 12.71 14.67 9.00 4.89 1.66 7.82 0 0 0	19.45 260 360.5 18.48 16.92 14.59 13.13 13.42 8.27 4.47 1.75 7.49 0 0 0	22.35 200 245.5 21.46 18.44 16.99 14.53 16.76 10.28 5.59 1.90 8.94 0 0 0	18.46 180 300.0 17.35 15.69 12.92 12.00 12.00 7.38 3.69 1.85 6.46 0 0 0

[0074]
[A table 5]

表 5

		13	14	15	16	17
GP3000		25	50	25	50	25
クラボール P2010		50	25			
クラボール F3010				50	25	
クラボール L2010						50
3P56B		25	25	25	25	25
TDI80		41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インテックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
性 物 質	密度	34.8	34.6	35.3	35.1	35.4
	25% 硬さ	18.6	18.0	21.5	20.5	17.0
	セル数	60	64	68	63	56
	引張強度	1.60	1.55	2.10	1.90	1.42
	伸び	260	230	230	210	180
	通気性 (L1096)	5.6	4.6	1.2	3.5	3.4
性 物 質	50% 圧縮吸水率	26.5	26.9	28.6	28.6	29.1
	85% 圧縮吸水率	12.9	15.1	13.5	13.4	14.1
	引張強度	19.55	17.85	23.34	21.75	17.55
	伸び	260	220	230	210	170
	通気度 (P8117)	58.5	65.0	480.5	120.0	145.5
	止水性	3				
性 物 質	湿熱暴露 400hr	18.57	17.31	21.71	20.66	16.85
	80°C, 95% 800hr	16.62	15.89	19.14	18.92	14.48
	1600hr	14.66	14.28	17.27	16.31	13.34
	2400hr	13.69	13.74	14.47	14.68	11.41
	オゾン 暴露 200hr	13.88	12.14	16.34	15.01	13.16
	400hr	8.21	7.32	10.04	9.24	8.07
性 物 質	600hr	5.67	4.46	6.30	5.00	4.39
	800hr	2.15	1.96	2.33	1.96	1.49
	紫外線暴露 100hr	7.23	6.60	9.10	8.37	7.02
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63°C 300hr					
	400hr					

[0075]

[A table 6]

表 6

		実 試 例				
		18	19	20	21	22
GP3000		50	25	50	25	50
クラボーラ L2010		25		50		
ニューボーラ F1212-29			25		50	25
TA22-221					50	25
3P56B		25	25	25	25	25
TD180		41.5	41.9	41.7	40.1	40.1
インテックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトエト		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
物理性 圧縮品 倍一物性	密度	35.3	36.4	35.2	35.6	35.7
	25% 硬さ	14.0	17.8	15.6	17.5	15.4
	セル数	56	65	65	62	58
	引張強度	1.25	1.93	1.76	1.85	1.82
	伸び	160	220	200	220	190
	通気性(L1096)	2.6	2.3	5.6	4.3	5.1
	50% 圧縮吸水率	25.9	28.7	29.6	28.1	28.5
	85% 圧縮吸水率	13.9	14.6	13.0	14.2	15.1
	引張強度	16.55	22.32	18.65	21.58	17.32
	伸び	170	260	240	220	200
	通気度(P8117)	55.0	38.5	19.5	25.0	24.5
	湿熱暴露 400hr	15.56	21.43	17.53	20.50	16.80
	80℃, 95% 800hr	14.07	18.41	15.85	18.34	15.41
	1600hr	11.59	16.96	13.06	16.19	13.86
	2400hr	10.76	14.51	12.12	15.11	13.34
	オゾン 暴露 200hr	10.76	16.74	12.12	15.32	11.78
	400hr	6.62	10.27	7.46	9.06	7.10
	600hr	3.31	5.58	3.73	6.26	4.33
	800hr	1.66	1.90	1.87	2.37	1.91
	紫外線暴露 100hr	5.79	8.93	6.53	7.98	6.41
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr					
	400hr					

[0076]
[A table 7]

表 7

		実施例						
		23	24	25	26	27	28	29
GP3000		25	37.5		12.5		12.5	
CP3943		25	25	25	25	30	25	25
クラボ P3010		25	25	50	50	50	50	50
3P56B		25	12.5	25	12.5	20		
ニューエスP7-67						12.5	25	
TD180		40.3	40.3	40.3	40.3	40.1	40.3	40.3
イデックス		110	110	110	110	110	110	110
LV83		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20					
SZ1919				1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
メチルカクテート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
密度		35.6	35.3	34.8	35.2	35.6	35.6	34.9
フ 25% 硬さ		23.5	16.8	20.5	18.5	20.5	17.8	16.8
* セル数		64	58	65	58	65	60	55
引張強度		2.13	1.68	2.03	1.86	2.23	1.93	1.68
ム 伸び		190	180	220	200	230	210	190
物 通気性 (1.1096)		3.5	5.6	5.6	4.5	2.1	1.0	0.5
性 50% 圧縮吸水率		27.5	29.4	5.6	6.5	5.3	5.6	7.5
85% 圧縮吸水率		12.9	12.9	1.8	1.5	1.1	1.3	1.8
引張強度		26.43	23.65	25.84	25.96	25.57	28.56	22.87
伸び		230	220	220	230	180	260	220
通気度 (P8117)		31.0	24.5	21.0	32.5	47.0	330.0	460.0
止水性				24	24	24	72≥	72≥
圧縮品	湿熱暴露 400hr	25.37	22.23	24.55	25.18	24.04	27.42	21.50
	80℃, 95% 800hr	21.80	20.10	21.96	23.10	21.73	23.56	19.44
	1600hr	20.09	16.56	19.38	20.77	17.90	21.71	16.01
	2400hr	17.18	15.37	18.09	19.99	16.62	18.56	14.87
負荷物性	オル 曝露 200hr	19.82	15.37	18.35	17.65	16.62	21.42	14.87
	400hr	12.16	9.46	10.85	10.64	10.23	13.14	9.15
	600hr	6.61	4.73	7.49	6.49	5.11	7.14	4.57
	800hr	2.25	2.37	2.84	2.86	2.56	2.43	2.29
	紫外線曝 100hr	10.57	8.28	9.56	9.61	8.95	11.42	8.00
	露 200hr	0	0	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr							
	400hr							

[0077]

[A table 8]

表 8

		実施例						
		30	31	32	33	34	35	36
GP3000		12.5		12.5		25	25	25
CP3943		25	25	25	25	25	25	25
ケムル P3010		50	50	50	50	25	25	25
ニ-エ-ア-7-67						25		
TA22-248C		12.5	25	12.5	25			25
テバク2458								
TDI80		41.5	43.9	40.6	42.1	40.3	40.3	40.9
イデックス		110	110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スタンダード		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ	密度	34.3	35.7	35.6	34.6	34.8	35.2	34.6
25% 硬さ		18.0	17.4	20.5	17.3	18.0	18.0	20.5
オ	セル数	56	50	64	58	55	58	56
イ	引張強度	1.85	1.82	1.95	1.68	1.75	1.65	1.82
ム	伸び	200	190	190	180	200	200	180
物	通気性 (0.1096)	1.4	2.1	1.3	1.6	1.2	1.5	0.7
性	50% 压縮吸水率	8.5	7.5	7.5	8.1	6.5	4.5	5.3
	85% 压縮吸水率	2.8	1.5	1.4	1.4	1.8	0.9	1.1
圧縮品	引張強度	27.55	24.75	26.89	27.45	27.45	24.75	24.95
	伸び	220	260	240	260	250	220	260
	通気度 (P8117)	520.0	245.0	295.0	335.0	325.0	310.0	450.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
圧縮品	湿熱曝露 400hr	26.17	24.01	25.81	25.80	26.08	24.01	23.45
	80℃, 95% RH 800hr	23.42	22.03	22.18	23.33	23.33	22.03	21.21
	1600hr	20.66	19.80	20.44	19.22	20.59	19.80	17.47
	2400hr	19.29	19.06	17.48	17.84	19.22	19.06	16.22
耐候性	UV 暴露 200hr	19.56	16.33	20.17	17.84	19.49	16.53	16.22
	400hr	11.57	10.15	12.37	10.98	11.53	10.15	9.98
	600hr	7.99	6.19	6.72	5.49	7.96	6.19	4.99
	800hr	3.03	2.72	2.29	2.75	3.02	2.72	2.50
露	紫外線曝露 100hr	10.19	9.16	10.76	9.61	10.16	9.16	8.73
65℃	200hr	0	0	0	0	0	0	0
	300hr							
	400hr							

[0078]

[A table 9]

表 9

		実施例					
		37	38	39	40	41	42
GP3000		25	50	25	50	25	50
CP3943		25	25	25	25	25	25
カホク P2010		50	25				
カホク F3010				50	25		
カホク220						50	25
TD180		40.3	40.3	40.3	40.3	40.3	40.3
セラックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン S21919		1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
エクステンション		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
アラク CO		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サード LS744		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物理性	密度	36.5	35.9	35.2	34.9	35.4	36.0
	25% 硬さ	22.9	18.6	21.6	19.5	23.5	21.0
	* セル数	60	59	64	61	65	59
	引張強度	2.23	1.85	2.20	1.91	2.35	1.97
	伸び	250	220	220	230	250	215
	通気性 (0.1096)	0.8	1.1	1.3	1.1	0.8	0.8
	50% 压縮吸水率	5.9	6.8	5.8	4.8	7.5	4.5
	85% 压縮吸水率	1.5	1.4	1.1	1.2	1.4	1.2
圧縮品	引張強度	28.61	25.46	28.15	23.50	27.20	28.00
	伸び	250	220	230	260	250	210
	通気度 (P8117)	365.0	425.0	500.0	250.0	365.0	325.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
	耐熱暴露 400hr 80℃, 95% 800hr	26.32	23.68	25.62	22.09	25.30	25.76
	1600hr	24.03	21.64	23.65	20.45	23.12	23.52
	2400hr	21.46	19.60	20.83	17.86	20.94	21.00
	わん 曝露 200hr 400hr 600hr 800hr	19.17	16.80	19.14	15.04	17.95	18.76
温度	わん 曝露 200hr 400hr 600hr 800hr	24.60	20.11	21.39	18.80	21.94	20.46
	蒸発 100hr 200hr 63℃ 300hr 400hr	17.57	15.79	17.73	14.10	18.26	16.92
		13.53	11.46	13.04	10.81	13.19	12.04
		10.42	10.69	12.17	9.99	8.84	10.14
外線	紫外線 100hr 200hr 63℃ 300hr 400hr	25.46	21.64	23.93	19.98	23.12	24.92
		21.46	18.39	20.27	16.92	19.58	21.00
		7.15	7.13	6.47	6.58	7.62	7.00
		0	0	0	0	0	0

[0079]

[A table 10]

表 10

		実施例					
		43	44	45	46	47	48
GP3000		25	50	25	12.5		12.5
CP3943		25	25	25	25	25	25
エボル F3010					50	50	50
ニ・ホ・F1212-29	50	25		50			
TA22-221					12.5	25	
ニ・エ・F7-67							
TA22-248C							12.5
TDI80	41.1	40.7	39.0	40.3	40.3	41.5	
イタックス	110	110	110	110	110	110	110
UV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
エナガ外エート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
アラック CD	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
サノル LS744	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
フ	密度	34.8	34.9	35.1	37.6	36.8	37.2
25% 湿さ	20.1	18.5	21.5	16.8	15.6	17.1	
＊	セル数	55	58	62	60	59	56
＊	引張強度	2.35	1.79	2.15	1.88	1.75	1.76
ム	伸び	250	200	230	230	200	210
物	通気性(0.1096)	0.9	0.7	0.5	0.8	1.1	1.3
性	50% 压縮吸水率	3.9	3.4	5.3	5.9	6.8	5.8
	85% 压縮吸水率	0.8	0.7	1.1	1.5	1.4	1.1
圧縮品	引張強度	27.35	27.50	26.50	28.61	23.75	28.15
	伸び	250	220	260	250	220	230
	通気度(P8117)	350.0	315.0	450.0	370.0	500.0	660.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
圧縮品	粗熱曝露 400hr	24.89	25.58	24.38	26.32	22.09	25.62
	80℃, 95% 800hr	22.97	23.38	22.26	24.03	20.19	23.65
	1600hr	20.24	21.18	19.88	21.46	18.29	20.83
	2400hr	18.60	18.15	17.76	18.17	15.68	19.14
耐候性	ガラス曝露 200hr	21.42	22.18	21.19	22.77	17.97	22.70
	400hr	15.44	17.18	16.54	17.29	13.02	18.16
	600hr	12.40	12.75	12.27	15.16	11.01	16.70
	800hr	10.19	8.94	9.33	11.50	7.72	9.15
	紫外線曝露 100hr	23.25	23.38	23.59	25.46	20.19	23.93
	露 200hr	19.69	19.80	19.88	21.46	17.10	20.27
	63℃ 300hr	6.29	7.70	6.63	7.15	6.65	6.47
	400hr	0	0	0	0	0	0

[0080]

[A table 11]

表 11

	実施例					
	49	50	51	52	53	54
GP3000		12.5		25	25	25
CP3943	25	25	25	25	25	25
ケラル P3010	50	50	50	25	25	25
ニ-エ-ア7-67				25		
TA22-248C	25				25	
テスラ2458		12.5	25			25
TD180	40.9	40.6	40.9	40.3	40.3	42.7
インテックス	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スクロットエート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
ノラック CD	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
サンル LS744	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物理性	密度	38.2	37.9	38.9	34.8	38.2
	25%硬さ	16.5	20.5	17.2	17.5	16.5
	セル数	61	65	59	55	58
	引張強度	1.82	1.90	1.73	1.86	1.79
	伸び	200	200	190	200	200
	通気性(L1096)	1.1	0.8	0.8	0.9	0.7
	50%圧縮吸水率	4.8	7.5	4.5	3.9	3.4
圧縮品	85%圧縮吸水率	1.2	1.4	1.2	0.8	0.7
	引張強度	25.25	27.15	28.00	27.35	25.25
	伸び	260	240	260	250	220
	通気度(P8117)	240.0	350.0	315.0	330.0	300.0
	止水性	72≥	72≥	72≥	72≥	72≥
	湿熱曝露 400hr	23.74	25.25	25.76	24.89	23.48
	80°C, 95% 800hr	21.97	23.08	23.52	22.97	21.46
耐久性	1600hr	19.19	20.91	21.00	20.24	19.44
	2400hr	16.16	17.92	18.76	18.60	16.67
	オゾン曝露 200hr	20.12	21.62	21.86	23.66	20.36
	400hr	16.02	16.96	16.64	17.08	15.27
	600hr	13.43	13.40	12.19	12.40	12.71
	800hr	9.15	8.82	10.70	9.37	10.73
	結露曝露 100hr	21.46	23.08	24.92	23.25	21.46
露	200hr	18.18	19.55	21.00	19.69	18.18
	65°C 300hr	7.07	7.60	7.00	6.29	7.07
	400hr	0	0	0	0	0

[0081] According to the result of a table 1 and a table 2, in the ester system form of the example 1 of a comparison, it turns out that it excels in the tensile strength in early stages of a compression article, and elongation, and moisture-proof heat aging nature is inferior although ozone proof degradation nature is also comparatively good. On the other hand, in the ether system form of the example 2 of a comparison, although moisture-proof heat aging nature is good, the reinforcement of a compression article and elongation are small and it turns out that ozone proof degradation nature is also inferior. Moreover, reinforcement and elongation do not improve in the example 3 of a comparison which is the ether system form which used together two kinds of polyether polyols, either. Furthermore, also in the example 7 of a comparison which made the whole quantity of polyol polyester polyether polyol, the improvement in reinforcement and elongation is not found but that the improvement of ozone proof degradation nature is not enough, either turns out to be the examples 4-6 of a comparison which used together polyether polyol and polyester polyether polyol, and 8-9.

[0082] On the other hand, according to the result of tables 3-4, in the examples 1-12 which used together long-chain polyester polyol and polyether polyol, the reinforcement of form and elongation improve fairly and moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature are also improved considerably. Although extent of this improvement is based on the class of long-chain polyester polyol, in examples 3 and 4 and the examples 7 and 8, it turns out that especially reinforcement becomes comparable as ester system form, and moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature are also improving greatly.

[0083] In addition, it expresses with a graph by carrying out the result of the moisture-proof heat aging nature of the soft foam of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3 and 4 to drawing 1. It turns out that early age strength exceeds ether system form fairly, and moisture-proof heat aging nature is moreover also excellent in the form of examples 3 and 4 with drawing 1 as well as ether system form.

[0084] Moreover, according to the result of tables 5-6, there is no big difference in reinforcement, elongation, ozone proof degradation nature, etc. [examples / 13-22 / which used polyester polyether polyol together 25% of the weight / examples 1-12]. However, the compatibility of long-chain polyester polyol and polyether polyol improves, and the reaction of it which did not dissociate after mixing even if it left it, and was stabilized more is attained. Furthermore, according to the result of tables 7-8, in the examples 23-36 corresponding to the 6th invention, by blending polymer polyol 25 to 30% of the weight shows that it is not based on the class of long-chain polyester polyol, but the reinforcement after compression molding improves greatly.

[0085] Furthermore, according to the result of tables 9-11, in the examples 37-54 corresponding to the 7th and 8th invention, reinforcement is dramatically large and it turns out that ozone proof degradation nature and moisture-proof heat aging nature are improved remarkably. Moreover, amelioration remarkable also to weatherability is found by addition of an ultraviolet ray absorbent.

[0086] In addition, it expresses with a graph by carrying out the result of the ozone proof degradation nature of the form of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3 and 4 and examples 39 and 40 to drawing 2 . It turns out that early age strength becomes equivalent to ester system form, and ozone proof degradation nature is also excellent in the form of examples 3 and 4 with this drawing 2 as well as ester system form. Moreover, in the form of examples 39 and 40, it turns out that early age strength became ester system form, an EQC, or more than it, and ozone proof degradation nature has also exceeded ester system form.

[0087] Furthermore, it expresses with a graph by carrying out the result of the weatherability of the form of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3 and 4 and examples 39 and 40 to drawing 3 . Although weatherability is inferior to ester system form in the form of examples 3 and 4 according to this drawing 3 , if compared with ether system form, it will be improved considerably. Moreover, in the form of examples 30 and 40, it turns out that the weatherability has far exceeded ester system form.

[0088] Moreover, in the examples 37-54, the end monofunctional nature compound (the silicone SZ1919 which is a foam stabilizer acts as an end monofunctional nature compound in this case.) corresponding to the 8th invention is used. Therefore, the permeability and compression water absorption of form fall greatly, and the permeability of a compression article is also dramatically known by that become the desirable range with low permeability and the soft foam which excelled [tychopotamic] in tychopotamic dramatically with 72 hours or more is obtained also in which example.

[0089] About this permeability and permeability, as shown in a table 12, it is desirable that the permeability before compression is in the moderate range like especially the example 40. Also in the example 1 of a comparison, a result good about this permeability and permeability is brought, but like the example 2 of a comparison, when permeability is very large, it is not based on compressibility, but the permeability after compression is also too (in almost all cases, it is easy to carry out aeration, so that less than [permeability 3 second] and a numeric value are small.) large, and serves as form inferior to air-seal nature and tychopotamic.

[0090]

[A table 12]

表 1 2

		比較例 1	比較例 2	実施例 40
圧縮前 (JIS L1096)		8.3	121	1.1
圧縮後	厚さ 5→0.5mm(10倍)	3 ≥	3 ≥	92.0
	厚さ 6→0.5mm(12倍)	5.5	3 ≥	134.0
	厚さ 7→0.5mm(14倍)	17.5	3 ≥	275.0
	厚さ 8→0.5mm(16倍)	65.0	3 ≥	325.0
	厚さ 9→0.5mm(18倍)	115.0	3 ≥	485.0
	厚さ 10→0.5mm(20倍)	265.0	5.3	720.0

(圧縮後の測定法は JIS P8117)

[0091] In addition, in each example of a comparison, the number of cells also has the case of 50 pieces / 25mm or less, and a form cell is comparatively large. On the other hand, in each example, the numbers of cells are 55 pieces / 25mm or more in the example of 50 pieces / 25mm or more, and many, especially when polyester polyether polyol and polymer polyol are used together, it is 60 pieces / 25mm or more in many cases, and a form cell is comparatively small. This point also shows that the loudspeaker edge which has tychopotamic [stable] will be easy to be obtained if the soft foam of this invention is used.

[0092]

[Effect of the Invention] According to the 1st invention, moisture-proof heat aging nature and ozone proof degradation nature can obtain the soft foam improved fairly by using together the good polyester polyol and polyether polyol of compatibility with specific polyether polyol as polyol. Moreover, the compatibility of the above-mentioned specific polyester polyol and polyether polyol can be further raised by using together the polyester polyol which has end hydroxyl groups of the 2nd class of the 4th invention, such as polyester polyether polyol of the 3rd invention.

[0093] Furthermore, in the 5th invention, the soft foam which has the same outstanding property as the 1st invention can be obtained by using the specific polyester polyol of the 3rd invention and the 4th invention. In addition, form with more big reinforcement is obtained by using polymer polyol together like the 6th invention. Moreover, according to the 7th invention, the ozone proof degradation nature of form is improvable by using a specific secondary amine compound. Furthermore, according to the 8th invention, by blending a specific end monofunctional nature compound, water absorption and permeability can be reduced greatly and it can be considered as the form which has moderate permeability. Moreover, in the 9th invention, the loudspeaker edge which was especially excellent in tychopotamic, weatherability, etc. can be obtained by using the specific soft foam of these 1-8th invention.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is a graph showing the moisture-proof heat aging nature of the soft foam of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3 and 4.

[Drawing 2] It is a graph showing the ozone proof degradation nature of the soft foam of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3, 4, 39, and 40.

[Drawing 3] It is a graph showing the weatherability of the soft foam of the examples 1 and 2 of a comparison, and examples 3, 4, 39, and 40.

[Translation done.]

NOTICES

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

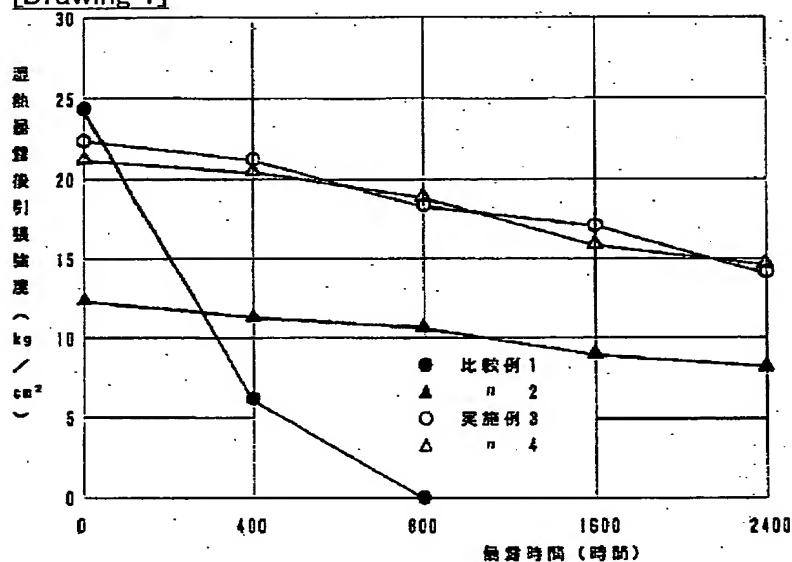
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

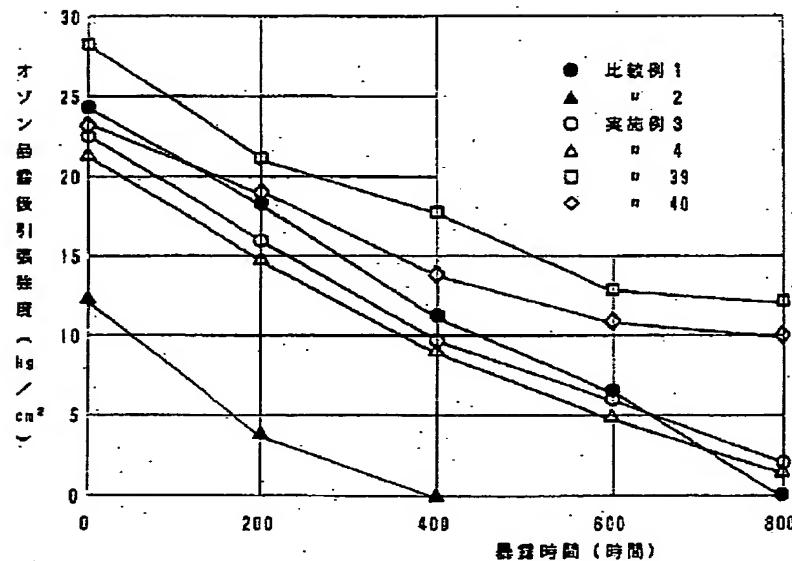
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

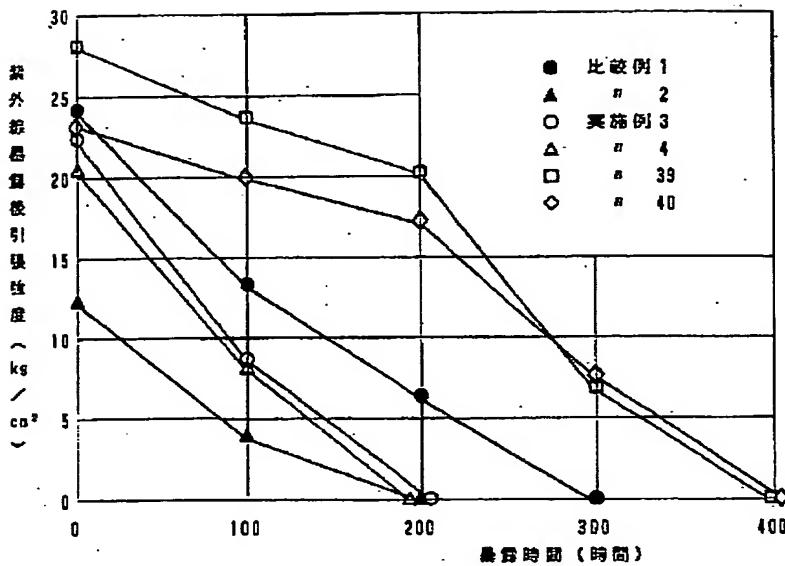
[Drawing 1]



[Drawing 2]



[Drawing 3]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-25327

(43)公開日 平成10年(1998)1月27日

(51)Int.Cl ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 G 18/42	NDX		C 08 G 18/42	NDX
18/48	NEA		18/48	NEA
C 08 J 9/02	CFF		C 08 J 9/02	CFF
// H 04 R 7/18			H 04 R 7/18	
(C 08 G 18/42				

審査請求 未請求 請求項の数9 FD (全25頁) 最終頁に続く

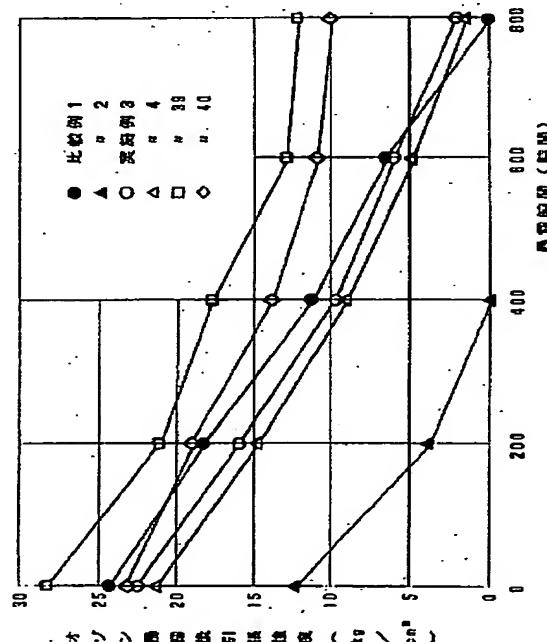
(21)出願番号	特願平9-33087	(71)出願人	000119232
(22)出願日	平成9年(1997)1月31日		株式会社イノアックコーポレーション 愛知県名古屋市中村区名駅南2丁目13番4号
(31)優先権主張番号	特願平8-140850	(72)発明者	藤田 直志 愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内
(32)優先日	平8(1996)5月9日	(72)発明者	鈴木 実 愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式会社イノアックコーポレーション安城事業所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 小島 清路
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】軟質ポリウレタンフォーム及びそれを用いたスピーカエッジ

(57)【要約】

【課題】耐湿熱老化性、耐オゾン劣化性等の良好な軟質ポリウレタンフォーム、及びこのフォームを用いた防水性等に優れるスピーカエッジを提供する。

【解決手段】ポリオールとして、炭素数5以上の長鎖のアルキレンジリコールのアジペート等のポリエーテルポリオールとの相溶性に優れるポリエステルポリオールなどを使用し、これに発泡剤、触媒、整泡剤等を配合したポリオール成分と、ポリイソシアネートとを反応させて耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性等の良好な軟質ポリウレタンフォームを得る。また、特定の芳香族第2級アミン系化合物、末端単官能性化合物及び紫外線吸収剤を配合し、より耐オゾン劣化性及び耐候性に優れた軟質フォームを得る。更に、この軟質フォームからなり、圧縮成形等による強度、伸びの低下が小さく、特に、優れた防水性、耐候性等を併せ有するスピーカエッジを得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、エステル結合の間に、(1) 炭素数5以上の炭化水素基及び(2) 合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項2】 上記ポリエステルポリオールと、上記ポリエーテルポリオールとの合計量を100重量%とした場合に、上記ポリエステルポリオールは50重量%以下である請求項1記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項3】 上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物を含有する請求項1又は2記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項4】 上記ポリオール成分は、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項5】 ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールのうちの少なくとも一方と、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項6】 上記ポリオール成分は、ポリマーポリオールを含有する請求項1乃至5のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項7】 上記組成物は、上記ポリオール成分に含まれるポリオールを100重量部とした場合に、1~25重量部の芳香族第2級アミン系化合物を含有する請求項1乃至6のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項8】 上記組成物は、一端又は中間部に、(1) 炭素数5以上の炭化水素基及び(2) 合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有し、他端に、上記ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基と反応する1個の活性基、若しくは上記ポリオール成分中のポリオールに含まれる活性水素基と反応する1個の活性基(これらの活性基は分子鎖の末端の炭素原子又は該末端の炭素原子の隣の炭素原子に結合している。)を有する末端単官能性化合物を含有する請求項1乃至7のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォーム。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか1項に記載の軟質ポリウレタンフォームからなることを特徴とするス

ピーカエッジ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加水分解し難く、且つオゾンに晒した場合に引張強度等の低下の小さい軟質ポリウレタンフォーム(以下、「軟質フォーム」という。)に関する。また、本発明は、引張強度、伸び等の物性がより向上し、加えて紫外線等による劣化が生じ難く、且つ適度な通気性を有し、成形性が良好であって、優れた防水性を有する軟質フォームに関する。更に、本発明は、これら種々の性能に優れた軟質フォームからなるスピーカエッジに関する。また、本発明の軟質フォームは、スピーカエッジの他、ハードディスク装置用の防音材、ダンピング材、各種プリントのロール及びトナー・カートリッジ等のシール材など、広範囲の用途において使用することができる。

【0002】

【従来の技術】軟質フォームには、ポリエステルポリオールを使用して得られるフォーム(以下、「エステル系フォーム」という。)と、ポリエーテルポリオールを使用して得られるフォーム(以下、「エーテル系フォーム」という。)の2種類がある。これらのフォームの特性は、使用するポリオールの影響を強く受け、ポリオールの分子構造、フォームの分子間凝集力の相違などによって、その機械的、化学的特性が基本的に異なる。

【0003】エステル系フォームは、セルが細かく、優れた外観を有し、引張強度、伸び等が大きく、特に、圧縮成形後の伸びは、エーテル系フォームに比べ非常に優れている。また、エステル系フォームは、耐油性、耐溶剤性にも優れ、化学的に安定であり、耐熱性、耐候性も良好である。しかし、エステル系フォームは、フォーム生成に使用されるポリエステルポリオールに起因する、エステル結合の加水分解による強度低下という大きな問題点を有している。以下、この加水分解が抑えられることを耐湿熱老化性という。更に、エステル系フォームは、ヒステリシスロスがやや大きく緩衝材としての用途には適さない。

【0004】一方、エーテル系フォームは、加水分解という点では、エステル系フォームに比べ、非常に優れている。また、柔軟性、復元性等も良好である。しかし、耐油性、耐溶剤性等はエステル系フォームに比べて劣る。また、通気性の非常に低いものは得られ難く、引張強度、伸び等も小さく、特に、圧縮成形による強度及び伸びの低下が大きい。更に、オゾンに晒された場合の劣化についても、エステル系フォームに比べて相当に劣っている。そのため、加水分解し難く、耐湿熱老化性に優れるとの長所はあるものの、多くの用途において、実際にはエステル系フォームが用いられているのが現状である。以下、上記のオゾンによる劣化が抑えられることを耐オゾン劣化性という。更に、エーテル系フォームは、

紫外線等による劣化（以下、この紫外線等による劣化が抑えられることを耐候性といふ。）についてもエステル系フォームに比べ劣っている。

【0005】また、本来、軟質フォームは多孔質であつて、エステル系フォーム、エーテル系フォームいずれも、たとえ加熱圧縮しても所要の防水性を得ることはできない。この防水性の問題を解決するため、以下の方法が提案されている。

①軟質フォームの表面に防水性の皮膜を設ける。

②軟質フォームにフッ素樹脂のエマルジョンを含浸し、乾燥させて水を除去し、撥水性のフォームとする。

【0006】しかし、①の方法では、多くの微細孔が開口する軟質フォームの表面に、透水性のない均質な被膜を形成することは困難である。また、被膜を形成する素材は耐熱性の低いものが多く、加熱圧縮時に被膜が軟化、溶融し、破壊されてしまうことがある。更に、この方法ではコストが高くなる。一方、②の方法では、防水性を高めるため、通気性を低くした軟質フォームに、フッ素樹脂のエマルジョンを均一に含浸させることはかなり難しい。また、含浸させることができたとしても、フォームから水分を完全に除去することは困難であり、防水性が不均質になり易い。更に、フッ素樹脂のエマルジョンは非常に高価であり、得られるフォームが高価なものになるという問題もある。

【0007】また、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとを併用し、エステル系フォームとエーテル系フォームの長所を併せ有するフォームを開発することも試みられている。しかし、汎用の両ポリオールでは相溶性に劣り、通常、ポリエステルポリオールを少なくとも50重量%を越え、特に80重量%以上にしないと、均一に混合することはできず、相分離を生じて、正常なフォームを得ることはできない。しかし、ポリエステルポリオールを上記のように大量に配合した場合、物性等のバランスのよいフォームを得ることができない。

【0008】尚、ポリエーテルポリオールにエステル結合を導入し、このポリオールを使用することにより、フォームの特性を向上させようとの試みがなされている。また、含リンポリエステルポリオール等、特殊なポリオールを用い、これに特定の整泡剤等を組み合わせて反応させる方法、水酸基末端プレポリマー、イソシアネート末端プレポリマーを使用する方法なども提案されている。更に、モールド成形によってポリ塩化ビニル等からなる表皮にフォームを接合する技術分野においても、特定のポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの併用が提案されている。

【0009】しかし、これらはセル膜のないフィルターフォーム（特公昭52-35077号公報及び特開昭55-27315号公報等）及び半硬質フォーム（特公平3-26694号公報及び特開昭62-148516号公報等）など、限られた分野において実施されているに

すぎず、一般の軟質フォームの技術分野においては実用化されていない。また、上記のポリエーテルポリオールにエステル結合を導入した特定のポリエステルポリオールは、これらを生成させるための工程が複雑であって、高価でもあり、単独で使用した場合、フォームの特性を大きく変化させることができない。更に、得られるフォーム中に導入されるエステル基の濃度が低く、フォームの物性等を十分に向上させることもできない。

【0010】軟質フォームは多くの用途において使用されているが、特に、エステル系フォームは従来よりスピーカエッジの素材として多用されている。スピーカは、コーン紙、このコーン紙に接続され、コーン紙を駆動するためのボイスコイル、このボイスコイルを駆動するためのマグネット、及びこのマグネットを固定するためのフレームにより構成されている。そして、スピーカエッジとは、コーン紙とフレームとを接続し、コーン紙の自由な振動を可能にするための部材である。現在、この部材としては、軟質フォームをプレス成形したもの、ファブリックに樹脂を含浸させ、それを熱成形したもの、或いはゴム又は熱可塑性樹脂のシートを成形したもの等が使用されている。

【0011】このスピーカエッジには、

①コーン紙の自由な振動を妨げない程度の柔軟性を有すること、

②コーン紙を所定の位置に保持し、ボイスコイルとマグネットのフレームとの接触を防止し、且つリニアな振動を維持するため、縦方向には柔軟であって、横方向では、スピーカコーンとボイスコイルの重量を支えるための剛性を有すること、

③スピーカボックス内と外部とを遮音し、音の回音作用を減じ、低温域の音圧を向上させ、スピーカの再生音の音質を改善するため、通気性が低いこと、等の各種の機能が要求されている。

【0012】そして、スピーカエッジの素材としては、これまで主としてエステル系フォームが使用されてきた。このスピーカエッジは、通常、軟質スラブフォームから厚さ10mm程度のシートを切り出し、これを200°C程度に調温された成形機によって圧縮成形して得られ、コーン紙とフレームとに接合して使用される。軟質フォームからなるスピーカエッジは、上記の各種機能を有し、また他の素材よりなるスピーカエッジに比べ、下記の長所がある。

【0013】①軽量、且つ柔軟であるため小口径スピーカに使用した場合に、再生能率が低下しない。また、エッジ部よりの音の発生が少ないため、ノイズの少ない良質な再生音が得られる。

②立体的な成形が可能であり、幅広い振幅に対応することができる。

③材料自体の伸縮性が優れているため、大音量の再生時にエッジのクリープによる音質の劣化が少ない。同時に

低音域の大出力時にもコーン紙が追従することができ、比較的小口径のスピーカであっても、大音量が得られる。

④圧縮成形時の圧縮倍率によって、硬度、強度等を容易に変えることができる。また、圧縮倍率を変えることにより、各部材の重量、その他のばらつきにより生じる最低共振周波数を調整することができる。

⑤原材料及び圧縮成形に多くのコストを要しない。

【0014】しかし、近年、自動車にオーディオシステムが搭載されるようになり、より長期の耐久性が強く求められるようになった。特に、このところ自動車のドアトリムにスピーカを設置したドア構造の採用が増加しているが、ドアトリムと外板の間からは雨水等の水分が侵入することにより、想像以上に内部の湿度は高くなっている。そのため、本来、多孔質な素材である軟質フォームでは、エステル系、エーテル系いずれも、たとえ加熱圧縮しても所要の防水性を有するスピーカエッジとはできない。また、エステル系フォームからなるスピーカエッジを使用した場合は、その湿熱劣化が大きな問題になることが明らかとなってきた。更に、耐候性の観点から、エステル系フォームからなるスピーカエッジを使用したスピーカであっても、直射日光を受け易い自動車の後部トレイに設置するタイプの車載用としては使用できないとの問題もある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題点を解決するものであり、ポリエーテルポリオールとの相溶性のよい、特定のポリエステルポリオールを使用することにより、特に、その配合量が50重量%以下であっても、相溶性に優れ、耐湿熱老化性と耐オゾン劣化性とが相当に改善された軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジを提供することを課題とする。また、本発明は、特定の芳香族第2級アミン系化合物を配合することにより、耐オゾン劣化性がより向上した軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジ、並びに特定の末端単官能性化合物を配合することにより、止水性が改良された軟質フォーム及びそれを用いたスピーカエッジを提供することを課題とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】第1発明の軟質フォームは、ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、エステル結合の間に、(1)炭素数5以上の炭化水素基及び(2)合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする。

【0017】また、第5発明の軟質フォームは、ポリイソシアネート及びポリオール成分を含有する組成物を反

応させて得られるポリウレタンフォームにおいて、上記ポリオール成分は、一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールのうちの少なくとも一方と、ポリエーテルポリオールとを含有することを特徴とする。

【0018】上記「ポリオール成分」には、各種のポリオールの他、発泡剤、触媒、整泡剤等が含有されている。また、上記「組成物」には、必要に応じて第7発明の芳香族第2級アミン系化合物、及び第8発明の末端単官能性化合物などを配合することができる。発泡剤としては水が主に使用されるが、発熱の抑制等を目的としてジクロルメタン等を併用することもできる。触媒としては、通常、アミン系触媒、特に3級アミンと、スタナスオクトエート、ジブチルチジアセテート、ジブチルチジラウレート等の有機錫化合物とを併用する。また、整泡剤としては、汎用のジメチルポリシロキサンとポリエーテルとのブロック共重合体等を使用することができる。この他、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、カーボンブラック等の導電性物質、着色剤及び各種充填剤等を配合してもよい。

【0019】上記「ポリイソシアネート」としては、一般に軟質フォームの製造に使用されるものを特に制限されことなく用いることができる。例えばトルエンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)及びTDIとMDIとの混合物、又はTDI、MDI等の変性物などを使用することができる。この他、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート(TODI)、バラフェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)及びテトラメチルキシレンジイソシアネート等の芳香族系ポリイソシアネートを用いることができる。また、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添XDI(H₂XDI)、水添MDI(H₂MDI)、イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート及びリシンジイソシアネート(LDI)等の脂肪族系又は脂環族系ポリイソシアネートを使用することもできる。

【0020】ポリオール成分に含まれるポリオールとしては、エステル結合の間に、「(1)炭素数5以上の炭化水素基」及び「(2)合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基」(以下、「ヘテロ原子含有基」という。)のうちの少なくとも一方を有するポリエステルポリオール(以下、「長鎖ポリエステルポリオール」という。)と「ポリエーテルポリオール」とを併用する。

【0021】長鎖ポリエステルポリオールは、従来の短鎖の炭化水素基を有するポリエステルポリオールに比べてポリエーテルポリオールとの相溶性に優れ、たとえこの長鎖ポリエステルポリオールがポリオール全量中50

重量%以下であっても、反応は何ら問題なく進み、良好な品質の軟質フォームを得ることができる。尚、上記の炭化水素基及びヘテロ原子含有基を構成する骨格は、直鎖状であってもよいし、分岐したものであってもよい。また、長鎖ポリエステルポリオールのエステル結合の間のすべての炭化水素基の炭素数及びヘテロ原子含有基の炭素原子とヘテロ原子との合計数が5以上である必要はない。この長鎖の基がエステル結合の間の炭化水素基及びヘテロ原子含有基の総数の1/3以上、好ましくは1/2以上であれば、特に発泡反応過程においてポリエーテルポリオールとの相溶性に優れる長鎖ポリエステルポリオールとすることができる。

【0022】長鎖ポリエステルポリオールの配合量は、耐湿熱老化性の点からは、むしろ第2発明のように50重量%以下であることが好ましい。配合量が50重量%以下であれば、エーテル系フォームの耐湿熱老化性と同等以上の優れた特性の軟質フォームを得ることができるとする。

【0023】長鎖ポリエステルポリオールは、炭素数5以上の炭化水素基を有する多価アルコール（以下、「長鎖多価アルコール」という。）と、炭素数4以下の炭化水素基を有する二塩基酸（以下、「短鎖二塩基酸」という。）との縮合反応によって得ることができる。また、炭素数4以下の炭化水素基を有する多価アルコール（以下、「短鎖多価アルコール」という。）と、炭素数5以上の炭化水素基を有する二塩基酸（以下、「長鎖二塩基酸」という。）との縮合反応によって得ることもできる。更に、長鎖多価アルコールと長鎖二塩基酸とを反応させて調製することもでき、この場合、ポリエーテルポリオールとの相溶性により優れた長鎖ポリエステルポリオールが得られる。また、炭素数5以上の炭化水素基を有する環状化合物の開環重合によって生成させることもでき、長鎖多価アルコールを利用したポリカーボネートポリオール等も長鎖ポリエステルポリオールとして使用することができる。

【0024】長鎖多価アルコールとしては、メチルベンタンジオール（炭素数：6）、ベンタンジオール（炭素数：5）、トリメチロールプロパン（炭素数：6）、ヘキサンジオール（炭素数：6）、ネオベンチルグリコール（炭素数：5）、トリメチルヘキサンジオール（炭素数：9）、3-メチル-1,5-ベンタンジオール（炭素数：6）、1,1,9-ノナンジオール（炭素数：9）、メチル-1,8-オクタンジオール（炭素数：9）及びシクロヘキサンジメタノール（炭素数：6）等を使用することができる。また、ポリテトラメチレンエーテルグリコール（PTMG）、ダイマージオール（炭素数：3-6）、或いはグリセリンのリシノール酸エステルを主成分とするひまし油（炭素数：18×3+3）等を用いることができる。

【0025】長鎖二塩基酸としては、アゼライン酸（炭

素数：7）、セバチン酸（炭素数：8）、ドデカン二酸（炭素数：10）等の脂肪族系のものを使用することができる。また、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸（以上、いずれも炭素数は6）等の芳香族系のもの、シクロヘキサンジカルボン酸（炭素数：6）等の脂環族系のもの、或いは上記のダイマー酸等を用いることもできる。長鎖ポリエステルポリオールは、これらの長鎖多価アルコール及び長鎖二塩基酸を、それぞれ1種又は2種以上使用して、或いは短鎖の多価アルコール又は二塩基酸を用いて、脱水縮合反応によって生成させることができる。更に、炭素数5以上の炭化水素基を有する環状化合物であるメチルバレロラクトン（炭素数：5）、カブロラクトン（炭素数：5）等のラクトンを開環重合させることによって長鎖ポリエステルポリオールを得ることもできる。

【0026】尚、上記のダイマージオールは、乾性油、半乾性油等を精製して得られる植物性脂肪酸等の炭素数18の不飽和脂肪酸の熱重合によって生成するダイマー酸を水添することによって得られ、主に炭素数3-6の脂肪族又は脂環式ジオールである。このダイマージオール又はダイマー酸のように炭素数の非常に多いアルコール又は酸を使用すれば、ポリエーテルポリオールとの相溶性により優れた長鎖ポリエステルポリオールが得られるため特に好ましい。また、ダイマージオール及びダイマー酸を、他の長鎖又は短鎖の多価アルコール或いは二塩基酸と併用してもよい。この場合、ダイマージオール及びダイマー酸を、多価アルコール或いは二塩基酸の全量の10重量%以上とすれば、十分に相溶性に優れた長鎖ポリエステルポリオールを得ることができる。

【0027】また、長鎖ポリエステルポリオールはヘテロ原子含有基を有する長鎖多価アルコール或いは長鎖二塩基酸を用いて調製することもできる。ヘテロ原子含有基に含まれるヘテロ原子としては、O、S及びN等が挙げられる。このような基は、例えば、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等を用いることによって形成される。ジエチレングリコールであれば、エステル結合の間に $-CH_2-CH_2-$ 、 $-O-CH_2-CH_2-$ なる基（炭素原子と酸素原子の合計数：5）を有する長鎖ポリエステルポリオールが得られる。

【0028】長鎖ポリエステルポリオールにおいて、2官能のアルコールを使用した場合は、伸びは向上するものの、硬さは改善されない。しかし、トリメチロールプロパンのような3官能のアルコールを使用した場合は、伸び、硬さともに向上する。このようにその機能に差異はあるものの、2～4官能の多価アルコールを使用した長鎖ポリエステルポリオールは軟質フォームに適しており、要求されるフォームの特性に応じて官能数を適宜選択すればよい。尚、5官能以上の多価アルコールを用いた場合は、フォームが硬くなりすぎるため、そのような多官能の多価アルコールは軟質フォーム用としては適さ

ない。

【0029】また、多価アルコールの1官能当たりの分子量は400~2000程度が適当である。更に、得られる長鎖ポリエステルポリオールの分子量は、800~6000の範囲が好ましく、その水酸基価は4.0~12.0mg KOH/g程度が好ましい。長鎖ポリエステルポリオールの分子量が800以下（水酸基価が12.0mg KOH/g以上）の場合、フォーム生成時の架橋密度が高くなりすぎて硬いフォームとなる。また、分子量が6000以上（水酸基価が4.0mg KOH/g以下）の場合、長鎖ポリエステルポリオールの粘度が高くなりすぎて取り扱い難くなる。

【0030】本発明では、ポリエステルポリオールとして、長鎖ポリエステルポリオールの他に、エステル結合の間に炭素数4以下の炭化水素基を有するポリエステルポリオールを併用することもできる。この短鎖の炭化水素基を有するポリエステルポリオールとしては、通常、軟質フォームの製造において用いられるものを使用することができる。この短鎖のポリエステルポリオールは、ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの良好な相溶性が妨げられない範囲で使用することができる。その量比は、長鎖ポリエステルポリオールと、この短鎖のポリエステルポリオールとの合計量を100重量%とした場合に、70重量%以下とすることが好ましい。

【0031】短鎖のポリエステルポリオールとしては、以下の多価アルコールと二塩基酸との縮合反応によって得られるものなどを使用することができる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタジオール、1,3-ブタジオール等の2価アルコールを使用することができる。また、二塩基酸としては、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、フマル酸等を用いることができる。

【0032】また、長鎖ポリエステルポリオールと併用される上記「ポリエーテルポリオール」としては、2個以上の活性水素を有する出発物質に、アルキレンオキサイドをランダム又はブロック状に付加重合したものを使用することができる。この出発物質としては、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール等の多価アルコール、及びエチレンジアミン、トリレンジアミン等のアミン類が挙げられる。更に、前記のPTMG等を使用することもでき、これらはエーテル結合を有している。また、上記の各種のポリオールの変性体等を用いることもできる。アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、トリメチレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、 α -メチルトリメチレンオキサイド、3,3'-ジメチルトリメチレンオキサイド等が挙げられる。

【0033】長鎖ポリエステルポリオールは、特に発泡

反応過程においてポリエーテルポリオールとの十分な相溶性を有するが、より相溶性を高めるため、第3発明のように、「一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物」を併用することもできる。このようなポリオールの代表的なものとして、ポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられる。また、イソシアネートとの反応を利用して、分子内にエステル基を導入したもの、末端に水酸基或いはイソシアネート基を有するプレポリマーを利用した組成物等のウレタン変性ポリオールを用いることもできる。この一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物は、その分子内にポリエステル部分とポリエーテル部分とを有しており、その相溶剤のような作用によって、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの相溶性が更に向かう。

【0034】また、本発明では、第4発明のように、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを併用することによっても、相溶性を高めることができる。この「2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオール」としては、プロピレングリコール、1,3-ブタジオール等と、アジピン酸等が縮合して得られるポリオールなどが挙げられる。これら一分子中にエーテル結合とエステル結合とを有するヒドロキシ化合物及び2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールは、ポリオールの全量を100重量%とした場合に、30重量%以下程度の量比で使用することが好ましい。

【0035】この2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールの使用によって、相溶性が向上する理由は明らかではない。末端の水酸基又はエステル基の隣の炭素原子に、水素原子よりもメチル基等の短鎖のアルキル基が結合しているほうが極性及び水素結合がやや弱まり、ポリエーテルポリオールとの相溶性が向上することも一因と考えられる。また、立体障害により、ポリオールとしての反応性が低下し、ポリエーテルポリオールの活性により近いものとなって、泡の生成から泡の安定、成長、及び樹脂化の各過程において、エステル系とエーテル系のポリオールの反応が同程度の速度で進行し、エステル系フォームとエーテル系フォームとが同様に生成することも考えられる。それによって両フォームが均一層をなすか、又はその分散度が高くなり、エステル系フォームとエーテル系フォームとがミクロに微細に分散された軟質フォームが形成されるものと思われる。

【0036】また、第5発明では、ポリオール成分には、第1発明において必須としている長鎖ポリエステルポリオールは含有されていない。しかし、短鎖のポリエステルポリオールに比べて、ポリエーテルポリオールとの相溶性に優れる特定のポリエステルポリオールを併用している。そのため、第1発明と同様にエステル系フォームとエーテル系フォームの長所を兼ね備えた軟質フォームが得られ、実用的な防水性を有するスピーカエッジ

を得ることができる。

【0037】本発明では、得られるフォームの強度、硬さ等を向上させるため、第6発明のようにポリマー・ポリオールを併用することができる。この「ポリマー・ポリオール」は、ポリエーテルポリオール等に、アクリロニトリル、スチレン等をグラフト重合させたものである。ポリマー・ポリオールとしては、特に、スチレン成分とアクリロニトリル成分の重量比が、80/20~50/50の範囲にあるものが好ましい。

【0038】また、ポリマー・ポリオール中の固形分が少ない場合は、得られるフォームの強度、硬さ等を十分に向上させるためには、このポリオールを多量に配合する必要がある。その場合、長鎖ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール等、他のポリオールの配合量を減らさざるを得ず、強度と伸びの改良が不十分となる。そのため、ポリマー・ポリオール中の固形分が、ポリマー・ポリオールを100重量%とした場合に、30重量%以上であるものが好ましい。このポリマー・ポリオールは、ポリオールの全量を100重量%とした場合に、30重量%以下程度の量比で使用することが好ましい。

【0039】第1発明では、必須の長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールの他、上記のように、ポリエステルポリエーテルポリオール等の他、2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオール或いはポリマー・ポリオールなどを併用することができる。しかし、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの合計量は、少なくとも全ポリオールの半分量程度以上とすることが好ましい。

【0040】第1発明では、長鎖ポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとを併用することにより、実用的な耐湿熱老化性と耐オゾン劣化性とを備えた軟質フォームを得ることができる。また、第5発明でも、特定のポリエーテルポリオールとの相溶性に優れるポリエステルポリオールを用いることにより、第1発明と同様に優れた特性を有する軟質フォームを得ることができる。更に、特に耐オゾン劣化性をより向上させるため、第7発明のように、組成物に特定量の芳香族第2級アミン系化合物を配合することもできる。これによって、より優れた耐オゾン劣化性を有する軟質フォームを得ることができる。

【0041】上記「芳香族第2級アミン系化合物」(以下、2級アミン化合物といふ。)としては、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、N、N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)ジフェニルアミン、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、混合ジアリル-p-フェニレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン等が挙げられる。また、ポリ(2,2,4-トリメチル-1,2-ジヒドロキノリン)、6-エトキシ-1,2-ジヒドロ-2,2,4-

トリメチルキノリン等のアミン-ケトン系の化合物などを使用することもできる。

【0042】これら2級アミン化合物は、ゴム等の老化防止剤などとして使用されているものである。しかし、それら化合物が、ポリウレタンフォームのオゾン劣化を抑制する作用を有することは知られていない。また、ゴムの老化防止剤などとして使用する場合、その配合量は、通常、ゴムに対して数百から数千ppm、高々5000ppm程度である。一方、本発明では、ポリオールに対して1重量部以上、特に3重量部以上、更には5重量部以上と多量に配合する。これをフォームに対する配合量に換算しても、7000ppm以上、特に2重量部、更には3.5重量部以上となる。このように、本発明においては、2級アミン化合物は、その作用、効果が知られていないばかりか、従来の通常の配合量を大きく越えて多量に使用されている。

【0043】上記の2級アミン化合物は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。この化合物の配合量が1重量部未満では、耐オゾン劣化性の向上が十分ではない。また、この配合量が2.5重量部を越える場合は、組成物を反応、硬化させることが難しく、正常なフォームが得られないことがある。2級アミン化合物の配合量は、特に1~10重量部の範囲が好ましい。この配合量であれば、優れた耐オゾン劣化性を備えた軟質フォームが得られ、同時に反応、硬化も容易であり、操作上も何ら問題がなく好ましい。

【0044】また、この2級アミン化合物の配合により、特に耐オゾン劣化性が向上するとともに、耐候性も改善される。しかし、耐候性を更に向上させるためには紫外線吸収剤を添加することが好ましい。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリチル酸系、ヒンダードアミン系等、各種のものを使用することができる。更に、特定のビペリジン系の紫外線吸収剤を用いることができる。紫外線吸収剤の配合量は、ポリオールを100重量%とした場合に、0.1~3重量%、特に0.5~1.5重量%程度が好ましい。尚、2級アミン化合物と紫外線吸収剤とは、ポリオール成分又はポリイソシアネートに予め添加しておいてよいし、ポリオール成分とポリイソシアネートとを混合する際に、同時に加えてもよい。

【0045】更に、本発明の軟質フォームでは、第8発明のように、一端又は中間部に炭素数5以上の炭化水素基及び合計数が5以上の炭素原子とヘテロ原子とからなる骨格に水素原子が結合した基(以下、第1発明の場合と同様に「ヘテロ原子含有基」という。)のうちの少なくとも一方を有し、他端に、上記ポリイソシアネートに含まれるイソシアネート基と反応する1個の活性基、若しくは上記ポリオール成分中のポリオールに含まれる活性水素基と反応する1個の活性基(これら活性基は分子鎖の末端の炭素原子又は該末端の炭素原子の隣の炭素原

子に結合している。)を有する末端単官能性化合物を含有する組成物を使用することもでき、これによってより優れた防水性を有する軟質フォームを得ることができ。)

【0046】上記「末端単官能性化合物」の炭化水素基及びヘテロ原子含有基は、直鎖状の基でも分岐した基でもよく、また、飽和基でも不飽和基でもよい。更に、脂肪族基の他、芳香族基、脂環族基或いはこれらの基を含むものであってもよい。末端単官能性化合物は、これら各種の炭化水素基及びヘテロ原子含有基の1種を有するものであってもよいし、2種以上の炭化水素基及びヘテロ原子含有基を有するものの混合物であってもよい。

【0047】また、炭化水素基及びヘテロ原子含有基の炭素数又はヘテロ原子数は6~48、特に8~36程度が好ましく、これらは必要とされる防水性、取り扱い易さ等を勘案して適宜選択すればよい。更に、末端単官能性化合物としては、上記「イソシアネート基若しくは活性水素基と反応する1個の活性基」を有する化合物の1種類を使用してもよいし、各種のものを2種以上併用してもよい。

【0048】上記の末端単官能性化合物とは、複数の分子末端を有する化合物の、該複数の分子末端のうち一つのみに上記活性基が結合していることを意味している。末端以外の中間部は、炭化水素基或いは、-NH-、-O-、-S-、-CO-及び-N(R)- (Rはアルキル基とする。)などのヘテロ原子を含有する基によって構成されている。また、これらの基の両側に結合している炭化水素基及びヘテロ原子含有基のうちの少なくとも一方の炭素数或いは炭素原子とヘテロ原子との合計数が5以上であればよい。

【0049】末端単官能性化合物としては、オクタデシルイソシアネート、ヘキサデシルアミンとオクタデシルアミンとの混合物から誘導されるモノイソシアネート等のモノイソシアネートを使用することができる。また、1-オクタノール、1-デカノール、ラウリルアルコール、オレイルアルコール、その他分岐高級アルコール、及び末端側に-O-、-S-等を有するモノアルコール(例えば、ROCH₂-CH₂-OH等)等のモノアルコールを用いることもできる。更に、オクチルアミン、ラウリルアミン、オクタデシルアミン及び末端側に-O-、-S-等を有するモノアミン等を例示することができる。尚、末端に水酸基を有するシリコーン系整泡剤を、この末端単官能性化合物として兼用することもできる。

【0050】末端単官能性化合物の配合量は、ポリイソシアネートとポリオールとの合計量を100重量部とした場合に、0.1~3.5重量部、好ましくは0.1~2.5重量部、特に好ましくは0.3~1.0重量部の範囲が好適である。配合量は添加する末端単官能性化合物の炭化水素基の炭素数等、或いは官能基の種類、及び主成分であるポリイソシアネート、ポリオールとの反応性の差

等を考慮し、必要とする防水性によって決定される。この配合量が0.1重量部未満であると十分な防水性が得られない。一方、3.5重量部を越えて多い場合は、フォームの成形そのものが困難となったり、得られるフォームの物性等、本来軟質フォームが有する特性が損なわれたりするため好ましくない。

【0051】末端単官能性化合物の配合により、得られる軟質フォームの防水性は十分優れたものとなる。しかし、この防水性をより向上させるためには、ポリイソシアネート、ポリオール等の主成分も親水性のものより疎水性のものの方が防水効果が大きい。また、フォームの表面積を可能な限り大きくした方が防水効果が大きい。そのため、フォームセルはより細かい方が好ましく、セル数は、50個/25mm以上、特に55個/25mm以上、更には60個/25mm以上とすることが好ましい。このセル数が50個/25mm未満では安定した防水性が得られないことがある。

【0052】尚、末端単官能性化合物は、モノアルコール、モノアミン等はポリオール成分に、モノイソシアネートはポリイソシアネートに予め配合しておけばよい。また、ポリオール成分とポリイソシアネートとを混合する際に、同時に加えてもよい。更に、この末端単官能性化合物は、ポリオール、ポリイソシアネート等に比べて反応性が低いため、ウレタン生成の反応開始後に添加しても、フォーム生成を阻害するようなことはまったくない。

【0053】第9発明のスピーカエッジは、請求項1乃至8のいずれか1項に記載の軟質フォームからなることを特徴とする。

【0054】軟質フォームからなるスピーカエッジを用いたスピーカを、自動車のドアトリム内に設置する場合、雨水等、内部に侵入する水分が問題であることは前記の通りである。このような車載用のスピーカに使用されるスピーカエッジを構成する軟質フォームに要求される防水性の指標は、30mmの水圧において12時間以上、漏水及び透水がないことである。この要求性能を満足するためには、後記の方法によって測定した吸水率が圧縮率50%で10%以下、圧縮率80%で2%以下であり、且つ圧縮成形前の軟質フォーム(厚さ:10mm)のJIS L1096(A法)によって測定した通気性が0.5~10cc/cm²・秒であって、圧縮成形後のフォームのJIS P8117によって測定した通気度が20秒以上であればよい。

【0055】軟質フォームの吸水率がそれぞれの圧縮率における上限値を越える場合は、防水性が不十分となって、特に自動車のドアトリム内部に配置されるスピーカのエッジ材として使用することができない。また、軟質フォームを圧縮成形する場合の温度は、フォームの耐熱性からすれば相当な高温であるため、成形を迅速に行う必要がある。そして、成形速度が大きい場合、軟質フォ

ームの通気性が低すぎると、フォーム中の空気がクッション作用をして、成形が難しく、且つ得られるスピーカエッジが変形することがある。この通気性が高すぎる場合は、実用的な範囲を越えて高い率で圧縮しても、通気度が十分に低くならず、防水性が不十分となる。

【0056】本発明の軟質フォームでは、エステル系フォーム及びエーテル系それぞれの短所が抑えられ、それぞの長所を兼ね備えたフォームとなっている。例えば、エステル系フォームの優れた機械特性及び耐オゾン劣化性と、エーテル系フォームの優れた耐湿熱老化性とを併せ有する軟質フォームを得ることができる。また、使用するポリオールの相溶性が良好であるため、セル膜が必要以上に除去されることなく、且つ比較的低通気の軟質フォームが得られる。このように本発明では、優れた耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性とを有し、且つ耐久性が非常に高い軟質フォームを得ることができ、特に優れた性能のスピーカエッジを得ることができる。

【0057】

【発明の実施の形態】表1～2（比較例）及び表3～1（実施例）に示すポリイソシアネート、ポリオール、触媒及び整泡剤等からなる組成物を使用し、常法に従って軟質スラブフォームを製造した。各成分の詳細は下記の通りである。尚、実施例2.5及び2.7では、ポリエーテルポリオールは後記のポリエステルポリエーテルポリオール（商品名「3P56B」）及びポリマーポリオール（商品名「CP3943」）に含まれている。また、実施例2.9、3.1、3.3、4.7、4.9及び5.1では、ポリエーテルポリオールは後記のポリマーポリオール（商品名「CP3943」）に含まれている。

【0058】(1) ポリオール

a)商品名「N2200」（日本ボリウレタン株式会社製）：ジエチレングリコール（DEG）及びトリメチロールプロパンと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、水酸基価（OHV）：6.0

b)商品名「GP3000」（三洋化成株式会社製）：グリセリンを出発物質としたプロピレンオキサイドベースの3官能のポリエーテルポリオール、OHV：5.6

c)商品名「GP2000」（三洋化成株式会社製）：プロピレンオキサイドベースの2官能のポリエーテルポリオール、OHV：5.6

【0059】の商品名「3P56B」（武田薬品工業株式会社製）：商品名「PPG1500」（同社製、ポリエーテルポリオール）に、フタル酸とプロピレングリコールを付加したポリエステルポリエーテルポリオールと、商品名「PPG3000」（同社製、ポリエーテルポリオール）との7.5/2.5（重量比）の量比の混合品、OHV：5.6

【0060】e)商品名「クラボールP2010」（株式会社クラレ製）：メチルベンタンジオールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：5.6

f)商品名「クラボールF3010」（株式会社クラレ製）：メチルベンタンジオール及びトリメチロールプロパンと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：5.6

g)商品名「クラボールL2010」（株式会社クラレ製）：メチルバレロラクトンを開環重合させたポリエステルポリオール、OHV：5.6

【0061】h)商品名「ニューボールF1212-29」（旭電化工業株式会社製）：ヘキサンジオールと、アジピン酸及びイソフタル酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：6.5

i)商品名「TA22-221」（日立化成ポリマー株式会社製）：ヘキサンジオール及びネオベンチルグリコールと、アジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：4.0

j)商品名「プラクセル220」（ダイセル化学工業株式会社製）：カブロラクトンを開環重合させたポリエステルポリオール、OHV：5.6

【0062】k)商品名「CP3943」（三菱化成ダウ株式会社製）：スチレン成分70重量%とアクリルニトリル30重量%のポリマーポリオール、固体分は4.2重量%、OHV：2.8

【0063】l)商品名「テスラック2458」（日立化成ポリマー株式会社製）：DEGとダイマー酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：7.0

l)商品名「ニューエースF7-67」（旭電化工業株式会社製）：プロピレングリコールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：5.6

l)商品名「TA22-248C」（日立化成ポリマー株式会社製）：1,3-ブタンジオールとアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオール、OHV：1.12

【0064】(2) ポリイソシアネート：商品名「TDI80」（日本ボリウレタン株式会社製）

(3)触媒：日本乳化剤株式会社製のアミン系触媒、商品名「LV33」、及び城北化学株式会社製の金属触媒、スタナスオクトエート（SO）

(4)整泡剤：商品名「L532」、「L520」及び「SZ1919」（いずれも日本ユニカー株式会社製）

(5)2級アミン化合物：商品名「ノクラックCD」（大内新興化学工業株式会社製）、4,4'-(α , α -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン

(6)紫外線吸収剤：商品名「サノールLS-744」（三共株式会社製）、4-ベンゾイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルビペリジン

【0065】得られた軟質フォームから試片を切り出し、JIS K6401に従って密度（kg/m³）、2.5%硬さ（g/cm²）を、JIS K6402に従ってセル数（個/25mm²）を測定した。また、JIS K6301に従って引張強度（kg/cm²）及び伸び（%）を評価した。更に、JIS L1096（A

法) に従って通気性 (cc/cm² · 秒) を、J I S P 8 1 1 7 (A法) に従って圧縮成形後の通気度 (秒) を測定した。尚、防水性を評価するための吸水率及び止水性、並びに耐湿熱劣化性、耐オゾン劣化性及び耐候性について、下記の方法によって評価した。

【0066】吸水率: 50 × 50 × 20 (厚さ) mm のフォームを、厚さ方向に圧縮率50%又は80%で圧縮し、この圧縮された試験片を水温23°Cで、水面下10 cmの水中に24時間浸漬した時の重量の増加を測定する。この重量増加の割合を、50%圧縮時及び80%圧縮時の試験片の体積を基準とし、百分率を単位として表す。

吸水率(%) = [(浸漬前後の重量変化(g) / 50% 又は80%圧縮時の試験片の体積(cm³)) × 100]

【0067】止水性(時間): 内径30mmのアクリル樹脂製円筒を水平に置き、この上端面に圧縮率14倍で圧縮成形された軟質用フォームを乗せ、このフォームの上面に、同じく内径30mmのアクリル製円筒を下部の円筒と対応する位置に置く。その後、上部円筒の内部に

水深30mmとなる量の水を入れ、漏水、透水の有無を目視で観察する。軟質フォームの上面と、上部円筒の下部端面との界面からの漏水及びフォームそのものの透水が12時間経過後もまったくないことを目標とする。

【0068】耐湿熱劣化性: 温度80°C、相対湿度95%に調温、調湿された雰囲気に400、800、1600及び2400時間暴露した時点で、J I S K 6 3 0 1に従って引張強度を測定する。

耐オゾン劣化性: J I S K 6 3 0 1のオゾン劣化試験に従って200、400、600及び800時間オゾンに暴露した時点で、J I S K 6 3 0 1に従って引張強度を測定する。

【0069】耐候性: 紫外線ロングライフレードメータ(スガ試験機株式会社製、型式「F A L - 3 1」)を用いて、ブラックパネル温度63°Cで、100、200、300及び400時間紫外線に暴露した時点で、J I S K 6 3 0 1に従って引張強度を測定する。以上の評価結果を表1~11に併記する。

【0070】

【表1】

表 1

		比較一例				
		1	2	3	4	5
	N2200	100				
	GP3000		100	50	75	50
	GP2000			50		
	3P56B				25	50
	TD180	43.4	43.4	43.4	43.4	43.4
	インテックス	115	115	115	115	115
	LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
	水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	シリコーン L532	1.50				
	L520		1.20	1.20	1.20	1.20
	スタナスモクトエート	0.10	0.30	0.30	0.30	0.30
物性	密度	36.5	35.9	35.6	35.0	34.6
	25% 硬さ	23.5	14.5	11.5	13.5	12.5
	セル数	50	35	36	40	44
	引張強度	1.55	0.85	0.95	0.90	0.95
	伸び	250	130	180	120	140
	通気性 (L1096)	8.3	121.0	121.0	72.3	48.5
	50% 圧縮吸水率	32.1	33.5		31.2	32.6
圧縮品 （倍） 物性	85% 圧縮吸水率	14.2	13.5		15.2	13.2
	引張強度	24.56	12.35	11.56	12.35	11.35
	伸び	280	80	120	100	120
	通気度 (P8117)	17.5	3≥	3≥	3≥	3≥
	止水性	0.5	0.5≥			0.5≥
	湿熱暴露 400hr 80℃, 95% RH 800hr	6.14	11.73			10.78
	1600hr	0	10.50	—	—	9.65
	2400hr		9.26			8.51
	オゾン 暴露 200hr 400hr 600hr 800hr	18.42 11.05 6.14 0	4.32 0 —	—	—	7.60 4.20 3.41 1.70
	紫外線暴露 100hr 露 63℃ 300hr 400hr	13.51 6.14 0	4.32 0 —	—	—	4.31 0

【0071】

【表2】

表 2

		比較例			
		6	7	8	9
GP3000		25		50	25
3P568		75	100	50	75
TDI80		43.4	43.4	47.2	47.2
インチクス		115	115	125	125
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20	1.20	1.20
スタナスオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30
性 物 性	密度	35.5	35.8	35.1	35.0
	25% 硬さ	11.5	10.5	13.5	12.5
	セル数	48	53	46	46
	引張強度	1.10	1.20	1.33	1.36
	伸び	160	170	120	140
	通気性 (L1096)	43.5	28.3	160.0	165.0
	50% 圧縮吸水率	28.5	24.9	27.8	28.7
	85% 圧縮吸水率	13.5	12.6	13.6	14.6
性 物 性	引張強度	13.12	10.35	13.85	12.46
	伸び	160	180	120	140
	通気性 (P8117)	3≥	3≥	3≥	3≥
	止水性		0.5≥		
	湿熱暴露 400hr 80℃, 95% RH	—	9.83	—	—
	1600hr		8.80		
	2400hr		7.76		
	UV 曝露 200hr 400hr 600hr 800hr	—	7.25	—	—
性 物 性	UV 曝露 200hr 400hr 600hr 800hr	—	6.93	—	—
	—	3.83	—	—	—
	—	3.11	—	—	—
	—	1.55	—	—	—
	紫外線 露 80℃ 300hr 400hr	—	4.14	—	—

【0072】

【表3】

表 3

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
GP3000		50	75	50	75	50	75
クラボーラ P2010		50	25				
クラボーラ F3010				50	25		
クラボーラ L2010						50	25
TDI80		41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インテックス		110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタチスオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
物理性	密度	34.5	35.6	35.6	35.0	34.6	35.5
	25% 硬さ	19.5	17.5	20.5	16.5	17.5	15.7
	セル数	55	54	56	55	53	50
	引張強度	1.55	1.25	1.82	1.65	1.35	1.25
	伸び	250	180	180	140	180	180
	通気性(L1096)	3.2	9.5	3.0	6.5	6.1	5.6
	50% 圧縮吸水率	28.6	28.5	24.6	28.7	28.7	28.6
	85% 圧縮吸水率	13.2	18.0	12.5	12.1	13.0	13.0
圧縮品	引張強度	19.55	17.65	22.65	21.55	15.30	14.55
	伸び	180	160	220	210	180	160
	通気度(P8117)	150.5	3.5	135.0	36.0	43.0	65.0
	止水性	2≥	0.5≥			0.5	
	湿熱暴露 400hr	17.12	17.12	21.06	20.47	14.69	13.68
	80℃, 95% 800hr	15.71	15.71	18.57	18.75	12.62	12.37
	1600hr	14.12	14.12	16.76	16.16	11.63	10.19
	2400hr	13.59	13.59	14.04	14.55	9.95	9.46
耐久性	オゾン 暴露 200hr	12.00	12.00	15.86	14.87	11.48	9.46
	400hr	7.24	7.24	9.74	9.16	7.04	5.82
	600hr	4.41	4.41	6.12	4.96	3.83	2.91
	800hr	1.94	1.94	2.27	1.94	1.30	1.46
	紫外線暴露 100hr	6.53	6.53	8.83	8.30	6.12	5.09
	200hr	0	0	0	0	0	0
	63℃ 300hr						
	400hr						

【0073】

【表4】

表 4

	実施例					
	7	8	9	10	11	12
GP3000	50	75	50	75	50	75
ニュー・ポーラP1212-29			50	25		
TA22-221					50	25
ブラック220	50	25		25		
TDI80	41.5	41.5	41.9	41.9	40.1	40.8
インデックス	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタヌスオクトエート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
物理性	密度	35.8	35.1	35.0	36.5	35.9
	25% 硬さ	16.8	15.4	17.6	19.5	18.9
	セル数	58	56	56	56	55
	引張強度	1.85	1.45	1.75	1.76	2.15
	伸び	190	150	170	200	200
	通気性 (L1096)	4.5	4.6	3.2	1.3	2.6
	50% 圧縮吸水率	28.6	27.3	28.5	26.5	27.5
圧縮品	85% 圧縮吸水率	10.5	15.1	13.5	13.1	14.2
	引張強度	23.56	22.34	19.56	19.45	22.35
	伸び	230	190	230	260	200
	通気度 (P8117)	73.5	69.0	180.5	360.5	245.5
	止水性			2	3	3
	湿熱暴露 400hr	22.38	21.67	18.78	18.48	21.46
	80°C, 95% RH 800hr	20.03	19.88	16.14	16.92	18.44
物理性	1600hr	17.67	17.87	14.87	14.59	16.99
	2400hr	16.49	17.20	12.71	13.13	14.53
	UV 暴露 200hr	16.73	15.19	14.67	13.42	16.76
	400hr	9.90	9.16	9.00	8.27	10.28
	600hr	6.83	5.59	4.89	4.47	5.59
	800hr	2.59	2.46	1.66	1.75	1.90
	紫外線暴 100hr	8.72	8.27	7.82	7.49	8.94
	露 200hr	0	0	0	0	0
	63°C 300hr					
	400hr					

[0074]

[表5]

表 5

		13	14	15	16	17
GP3000		25	50	25	50	25
クラボール P2010		50	25		25	
クラボール P3010				50		
クラボール L2010						50
3P56B		25	25	25	25	25
TD180		41.5	41.5	41.5	41.5	41.5
インテックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコーン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スタンダード		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ	密度	34.8	34.6	35.3	35.1	35.4
	25% 硬さ	18.6	18.0	21.5	20.5	17.0
*	セル数	60	64	68	63	56
I	引張強度	1.60	1.55	2.10	1.90	1.42
M	伸び	260	230	230	210	180
物	通気性 (L1096)	5.6	4.6	1.2	3.5	3.4
性	50% 圧縮吸水率	26.5	26.9	28.6	28.6	29.1
	85% 圧縮吸水率	12.9	15.1	13.5	13.4	14.1
压	引張強度	19.55	17.85	23.94	21.75	17.55
縮	伸び	260	220	230	210	170
品	通気度 (P8117)	58.5	65.0	480.5	120.0	145.5
止	止水性	3				
水	湿熱暴露 400hr	18.57	17.31	21.71	20.66	16.85
一	80℃, 95% 800hr	16.62	15.89	19.14	18.92	14.48
物	1600hr	14.66	14.28	17.27	16.31	13.34
性	2400hr	13.69	13.74	14.47	14.68	11.41
1	オゾン 暴露 200hr	13.88	12.14	16.34	15.01	13.16
物	400hr	8.21	7.32	10.04	9.24	8.07
性	600hr	5.67	4.46	6.30	5.00	4.39
1	800hr	2.15	1.96	2.33	1.96	1.49
物	紫外線暴露 100hr	7.23	6.60	9.10	8.37	7.02
性	200hr	0	0	0	0	0
1	63℃ 300hr					
物	400hr					

【0075】

【表6】

表 6

		実施例				
		18	19	20	21	22
GP3000		50	25	50	25	50
クラーク L2010		25				
ニッカーレF1212-29			50	25		
TA22-221					50	25
3P568		25	25	25	25	25
TDI80		41.5	41.9	41.7	40.1	40.1
インテックス		110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20	1.20	1.20	1.20
スルガオクトエート		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ	密度	35.3	36.4	35.2	35.6	35.7
25% 液さ		14.0	17.8	15.6	17.5	15.4
セル数		56	65	65	62	58
引張強度		1.25	1.93	1.76	1.85	1.82
ム	伸び	160	220	200	220	190
物	通気性 (L1096)	2.6	2.3	5.6	4.3	5.1
性	50% 圧縮吸水率	25.9	28.7	29.6	28.1	28.5
	85% 圧縮吸水率	13.9	14.6	13.0	14.2	15.1
圧	引張強度	16.55	22.32	18.65	21.58	17.32
縮	伸び	170	260	240	220	200
品	通気度 (P8117)	55.0	38.5	19.5	25.0	24.5
14倍	湿熱暴露 400hr	15.56	21.43	17.53	20.50	16.80
物	80°C, 95% 800hr	14.07	18.41	15.85	18.34	15.41
性	1600hr	11.59	16.96	13.06	16.19	13.86
	2400hr	10.76	14.51	12.12	15.11	13.34
14倍	オゾン 暴露 200hr	10.76	16.74	12.12	15.32	11.78
物	400hr	6.62	10.27	7.46	9.06	7.10
性	600hr	3.31	5.58	3.73	6.26	4.33
	800hr	1.66	1.90	1.87	2.97	1.91
紫外線暴露	100hr	5.79	8.93	6.53	7.98	6.41
	200hr	0	0	0	0	0
	63°C					
	300hr					
	400hr					

[0076]

[表7]

表 7

		実施例						
		23	24	25	26	27	28	29
GP3000		25	37.5		12.5		12.5	
CP3943		25	25	25	25	30	25	25
ケラボル P3010		25	25	50	50	50	50	50
3P568		25	12.5	25	12.5	20		
ニーニーフ7-67							12.5	25
TD180		40.3	40.3	40.3	40.3	40.1	40.3	40.3
イデックス		110	110	110	110	110	110	110
LV33		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水		3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン L520		1.20	1.20					
SZ1919				1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スナスカクトエト		0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
物性	密度	35.6	35.3	34.8	35.2	35.6	35.6	34.9
	25% 硬さ	23.5	16.8	20.5	18.5	20.5	17.8	16.8
	セル数	64	58	65	58	65	60	55
	引張強度	2.13	1.68	2.03	1.86	2.23	1.93	1.68
	伸び	190	180	220	200	230	210	190
	通気性(L1096)	3.5	5.6	5.6	4.5	2.1	1.0	0.5
	50% 圧縮吸水率	27.5	29.4	5.6	6.5	5.3	5.6	7.5
	85% 圧縮吸水率	12.9	12.9	1.8	1.5	1.1	1.3	1.8
圧縮品 直角 物性	引張強度	26.43	23.65	25.84	25.96	25.57	28.56	22.87
	伸び	230	220	220	230	180	260	220
	通気度(P8117)	31.0	24.5	21.0	32.5	47.0	330.0	460.0
	止水性			24	24	24	72≥	72≥
	湿熱暴露 400hr	25.37	22.23	24.55	25.18	24.04	27.42	21.50
	80°C, 95% 800hr	21.80	20.10	21.96	23.10	21.73	23.56	19.44
	1600hr	20.09	16.56	19.38	20.77	17.90	21.71	16.01
	2400hr	17.18	15.37	18.09	19.99	16.62	18.56	14.87
耐候性	サンル 暴露 200hr	19.82	15.37	18.35	17.65	16.62	21.42	14.87
	400hr	12.16	9.46	10.85	10.64	10.23	13.14	9.15
	600hr	6.61	4.73	7.49	6.49	5.11	7.14	4.57
	800hr	2.25	2.37	2.84	2.86	2.56	2.43	2.29
	紫外線器 100hr	10.57	8.28	9.56	9.61	8.95	11.42	8.00
耐熱性	200hr	0	0	0	0	0	0	0
	65°C 300hr							
	400hr							

【0077】

【表8】

表 8

	実施例						
	30	31	32	33	34	35	36
GP3000	12.5		12.5		25	25	25
CP3943	25	25	25	25	25	25	25
ケンテル M3010	50	50	50	50	25	25	25
ニッセイP7-67					25		
TA22-248C	12.5	25		25		25	
テスラック2458			12.5	25			25
T0180	41.5	43.9	40.6	42.1	40.3	40.3	40.9
イシタクス	110	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン S21919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
カクカクタイト	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
フ 25% 硬さ	34.3	35.7	35.6	34.6	34.8	35.2	34.6
セル数	18.0	17.4	20.5	17.3	18.0	18.0	20.5
引張強度	56	50	64	58	55	58	56
伸び	1.85	1.82	1.95	1.88	1.75	1.65	1.82
物 通気性(0.1096)	200	190	190	180	200	200	180
性 50% 壓縮吸水率	1.4	2.1	1.3	1.6	1.2	1.5	0.7
85% 壓縮吸水率	8.5	7.5	7.5	8.1	6.5	4.5	5.3
引張強度	2.8	1.5	1.4	1.4	1.8	0.9	1.1
伸び	27.55	24.75	26.89	27.45	27.45	24.75	24.35
通気度(P8117)	220	260	240	260	250	220	260
止水性	520.0	245.0	285.0	335.0	325.0	310.0	450.0
圧 縮 品	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
温熱曝露 400hr	26.17	24.01	25.81	25.80	26.08	24.01	23.45
80℃, 95% 800hr	23.42	22.03	22.18	23.33	23.33	22.03	21.21
1600hr	20.56	19.80	20.44	19.22	20.59	19.80	17.47
2400hr	19.29	19.06	17.48	17.84	19.22	19.06	16.22
物 性 14 倍 1 物 性	19.56	16.83	20.17	17.84	19.49	16.83	16.22
サン 暴露 200hr	11.57	10.15	12.37	10.98	11.53	10.15	9.98
400hr	7.99	6.19	6.72	5.49	7.96	6.19	4.99
600hr	3.03	2.72	2.29	2.75	3.02	2.72	2.50
紫外線 露 63℃	10.19	9.16	10.76	9.61	10.16	9.16	8.73
200hr	0	0	0	0	0	0	0
300hr							
400hr							

【0078】

【表9】

表 9

	実施例					
	37	38	39	40	41	42
GP3000	25	50	25	50	25	50
CP3943	25	25	25	25	25	25
ケル-ム P2010	50	25				
ケル-ム F3010			50	25		
カカシ220					50	25
TD180	40.3	40.3	40.3	40.3	40.3	40.3
シテック	110	110	110	110	110	110
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
エチルシリコート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
グラック CD	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
シノル LS744	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
物性	密度	36.5	35.9	35.2	34.9	35.4
フ	25% 硬さ	22.9	18.6	21.6	19.5	23.5
*	セル数	60	59	64	61	55
リ	引張強度	2.23	1.85	2.20	1.91	2.35
ム	伸び	260	220	220	230	250
物	通気性(1.1096)	0.8	1.1	1.3	1.1	0.8
性	50% BE縮吸水率	5.9	6.8	5.8	4.8	7.5
	85% 壓縮吸水率	1.5	1.4	1.1	1.2	1.4
圧縮品	引張強度	28.61	25.46	28.15	23.50	27.20
	伸び	250	220	230	260	250
	通気度(PB117)	365.0	425.0	600.0	250.0	365.0
	止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
圧縮品	温熱暴露 400hr	26.32	23.68	25.62	22.09	25.30
	80℃, 95% 800hr	24.03	21.64	23.65	20.45	23.12
	1600hr	21.46	19.60	21.83	17.86	20.94
	2400hr	19.17	16.80	19.14	15.04	17.95
耐候性	わん 波露 200hr	24.60	20.11	21.99	18.80	21.94
	400hr	17.57	15.79	17.73	14.10	18.26
	600hr	13.53	11.46	13.04	10.81	13.19
	800hr	10.42	10.69	12.17	9.99	8.84
紫外線	紫外線 100hr	25.46	21.64	23.93	19.98	23.12
	露 200hr	21.46	18.33	20.27	16.92	19.58
	63℃ 300hr	7.15	7.13	6.47	6.58	7.62
	400hr	0	0	0	0	0

【0079】

【表10】

表 10

	実施例					
	43	44	45	46	47	48
GP3000	25	50	25	12.5		12.5
CP3943	25	25	25	25	25	25
タスカル F3010				50	50	50
ニ-ジ-4-F1212-29	50	25				
TA22-221			50			
ニ-ジ-XF7-67				12.5	25	
TA22-248C						12.5
TD180	41.1	40.7	39.0	40.3	40.3	41.5
イテックス	110	110	110	110	110	110
LW33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
シリコン SZ1919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
スチルエタート	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
カラガ CD	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
リトル LS744	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
密度	34.8	34.9	35.1	37.6	36.8	37.2
25% 湿さ	20.1	18.5	21.5	16.8	15.6	17.1
セル数	55	58	62	60	59	56
引張強度	2.35	1.79	2.15	1.88	1.75	1.76
ム	250	200	230	230	200	210
物	通気性(0.1096)	0.9	0.7	0.5	0.8	1.1
性	50% 壓縮吸水率	3.9	3.4	5.3	5.9	6.8
	85% 壓縮吸水率	0.8	0.7	1.1	1.5	1.1
引張強度	27.35	27.50	26.50	28.61	28.75	28.15
伸び	250	220	260	250	220	230
通気度(P8117)	350.0	315.0	450.0	370.0	500.0	660.0
止水性	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤	72≤
圧縮品	湿熱暴露 400hr 80℃, 95% 800hr 1600hr 2400hr	24.89 22.97 20.24 18.60	25.58 23.38 21.18 18.15	24.38 22.26 19.88 17.76	26.32 24.03 21.45 19.17	22.09 20.19 18.29 15.68
14倍 一 物 性	水 分 200hr 400hr 600hr 800hr	21.42 15.44 12.40 10.19	22.18 17.18 12.75 8.94	21.19 16.54 12.27 9.33	22.77 17.29 15.16 11.50	17.97 13.02 11.01 7.72
	紫外線 露 63℃ 400hr	23.25 19.69 6.29 0	23.38 19.80 7.70 0	23.59 19.88 6.63 0	25.46 21.46 7.35 0	20.19 17.10 6.65 0
						23.93 20.27 6.47 0

【0080】

【表 11】

表 11

	実施例						
	49	50	51	52	53	54	
CP3000		12.5		25	25	25	
CP3943	25	25	25	25	25	25	
クラシル P3010	50	50	50	25	25	25	
ニス-エフ7-67				25			
TA22-248C	25				25		
テスラク2458		12.5	25			25	
TO180	40.9	40.6	40.9	40.3	40.3	42.7	
シナク	110	110	110	110	110	110	
LV33	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
水	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	
シリコン S21919	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50	
アクリルエーテ	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
グラック CD	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
シナク LS744	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
密度	38.2	37.9	38.9	34.8	38.2	38.6	
フ 25% 横さ	16.5	20.5	17.2	17.5	16.5	19.6	
オ セル数	61	65	59	55	58	62	
引張強度	1.82	1.90	1.73	1.88	1.79	1.82	
ム 伸び	200	200	190	200	200	230	
物 通気性(L1096)	1.1	0.8	0.8	0.9	0.7	0.5	
性 50% 圧縮吸水率	4.8	7.5	4.5	3.9	3.4	5.3	
85% 圧縮吸水率	1.2	1.4	1.2	0.8	0.7	1.1	
引張強度	25.25	21.15	28.00	27.35	25.25	26.10	
伸び	250	240	260	250	220	260	
通気度(P8117)	240.0	350.0	315.0	330.0	300.0	470.0	
止水性	72≥	72≥	72≥	72≥	72≥	72≥	
圧 縮 品	湿熱曝露 400hr 80℃, 95% 800hr 1600hr 2400hr	23.74 21.97 19.19 16.16	25.25 23.08 20.91 11.92	25.76 23.52 21.00 18.76	24.89 22.97 20.24 18.60	23.48 21.45 19.44 16.67	24.01 21.92 19.58 17.49
耐 候 物 性	ガラス曝露 200hr 400hr 600hr 800hr	20.12 16.02 13.43 9.15	21.62 16.96 13.40 8.82	21.86 16.64 12.19 10.70	23.66 17.08 12.40 9.37	20.35 15.27 12.71 10.73	20.78 16.29 12.08 9.19
紫外線曝 露	100hr 200hr 300hr 400hr	21.46 18.18 7.07 0	22.08 19.55 7.60 0	24.92 21.00 7.00 0	23.25 19.69 6.29 0	21.46 18.18 7.07 0	23.23 19.58 6.53 0

【0081】表1及び表2の結果によれば、比較例1のエスチル系フォームでは、圧縮品の初期の引張強度、伸びに優れ、耐オゾン劣化性も比較的良好であるが、耐湿熱老化性は劣っていることが分かる。一方、比較例2のエーテル系フォームでは、耐湿熱老化性は良好であるものの、圧縮品の強度、伸びは小さく、耐オゾン劣化性も劣っていることが分かる。また、2種類のポリエーテルポリオールを併用したエーテル系フォームである比較例3でも強度、伸びは向上しない。更に、ポリエーテルポリオールとポリエスチルポリエーテルポリオールを併用した比較例4～6及び8～9と、ポリオールの全量をポリエスチルポリエーテルポリオールとした比較例7でも、強度、伸びの向上はみられず、耐オゾン劣化性の改善も十分ではないことが分かる。

【0082】一方、表3～4の結果によれば、長鎖ポリエスチルポリオールとポリエーテルポリオールと併用した実施例1～12では、フォームの強度、伸びが相当

に向上し、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性もかなり改善される。この改善の程度は長鎖ポリエスチルポリオールの種類によるが、特に、実施例3、4、また、実施例7、8などでは、強度はエスチル系フォームと同程度となり、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性も大きく向上していることが分かる。

【0083】尚、図1に、比較例1及び2と、実施例3及び4の軟質フォームの耐湿熱老化性の結果をグラフにして表す。この図1によても、実施例3及び4のフォームでは、初期強度はエーテル系フォームを相当に上回り、しかも耐湿熱老化性もエーテル系フォームと同様に優れていることが分かる。

【0084】また、表5～6の結果によれば、ポリエスチルポリエーテルポリオールを25重量%併用した実施例13～22では、実施例1～12と比べて、強度、伸び及び耐オゾン劣化性等に大きな差異はない。しかし、長鎖ポリエスチルポリオールとポリエーテルポリオール

との相溶性は向上し、混合後、放置しても分離することなく、より安定した反応が可能となる。更に、表7～8の結果によれば、第6発明に対応する実施例23～36では、ポリマーポリオールを25～30重量%配合することにより、長鎖ポリエステルポリオールの種類によらず、圧縮成形後の強度が大きく向上することが分かる。

【0085】更に、表9～11の結果によれば、第7及び第8発明に対応する実施例37～54では、強度が非常に大きく、耐オゾン劣化性及び耐湿熱老化性が著しく改善されていることが分かる。また、紫外線吸収剤の添加により耐候性にもかなりの改良がみられる。

【0086】尚、図2に、比較例1及び2と、実施例3、4及び実施例39、40のフォームの耐オゾン劣化性の結果をグラフにして表す。この図2によても、実施例3、4のフォームでは、初期強度はエステル系フォームと同等になり、耐オゾン劣化性もエステル系フォームと同様に優れていることが分かる。また、実施例39、40のフォームでは、初期強度はエステル系フォームと同等又はそれ以上となり、耐オゾン劣化性もエステル系フォームを上回っていることが分かる。

【0087】更に、図3に、比較例1及び2と、実施例3、4及び実施例39、40のフォームの耐候性の結果をグラフにして表す。この図3によれば、実施例3、4*

*のフォームでは、耐候性はエステル系フォームよりは劣るものの、エーテル系フォームに比べればかなり改善される。また、実施例30、40のフォームでは、その耐候性は、エステル系フォームを大きく上回っていることが分かる。

【0088】また、実施例37～54では、第8発明に対応した末端単官能性化合物（この場合、整泡剤であるシリコーンSZ1919が末端単官能性化合物として作用する。）が使用されている。そのため、フォームの通気性及び圧縮吸水率が大きく低下し、圧縮品の通気度も非常に低通気性で好ましい範囲となり、いずれの実施例においても、止水性が72時間以上と、非常に止水性に優れた軟質フォームが得られることが分かる。

【0089】この通気性及び通気度については、表12のように、圧縮前の通気性が、特に実施例40のように適度な範囲にあることが好ましい。比較例1の場合もこの通気性、通気度についてはよい結果となっているが、比較例2のように通気性が非常に大きい場合は、圧縮後の通気度も圧縮率によらず大きすぎ（ほとんどの場合、通気度3秒以下、数値が小さいほど通気し易い。）、エアーシール性、止水性に劣ったフォームとなる。

【0090】

【表12】

表 12

		比較例 1	比較例 2	実施例 40
圧縮前 (JIS L1096)		8.3	121	1.1
圧縮後	厚さ 5→0.5mm(10倍)	3 ≥	3 ≥	92.0
	厚さ 6→0.5mm(12倍)	5.5	3 ≥	134.0
	厚さ 7→0.5mm(14倍)	17.5	3 ≥	275.0
	厚さ 8→0.5mm(16倍)	65.0	3 ≥	325.0
	厚さ 9→0.5mm(18倍)	115.0	3 ≥	485.0
	厚さ 10→0.5mm(20倍)	265.0	5.3	720.0

(圧縮後の測定法は JIS P8117)

【0091】尚、各比較例では、セル数は50個/25mm以下の場合もあり、フォームセルは比較的大きい。一方、各実施例では、セル数は50個/25mm以上、多くの例で55個/25mm以上であり、特にポリエステルポリエーテルポリオール、ポリマーポリオールを併

用した場合は、60個/25mm以上であることが多く、フォームセルは比較的小さい。この点からも、本発明の軟質フォームを使用すれば、安定した止水性を有するスピーカエッジが得られ易いことが分かる。

【0092】

【発明の効果】第1発明によれば、ポリオールとして、特定の、ポリエーテルポリオールとの相溶性のよいポリエステルポリオールと、ポリエーテルポリオールとを併用することにより、耐湿熱老化性及び耐オゾン劣化性が相当に改善された軟質フォームを得ることができる。また、第3発明のポリエステルポリエーテルポリオール等、第4発明の2級の末端水酸基を有するポリエステルポリオールを併用することにより、上記の特定のポリエステルポリオールとポリエーテルポリオールとの相溶性を更に向上させることができる。

【0093】更に、第5発明では、第3発明及び第4発明の特定のポリエステルポリオールを使用することにより、第1発明と同様の優れた特性を有する軟質フォームを得ることができる。尚、第6発明のようにポリマーポリオールを併用することにより、より強度の大きなフォームが得られる。また、第7発明によれば、特定の2級*

*アミン化合物を使用することにより、フォームの耐オゾン劣化性を改善することができる。更に、第8発明によれば、特定の末端单官能性化合物を配合することにより、吸水率、通気性を大きく低下させ、適度な通気度を有するフォームとすることができる。また、第9発明では、これら第1～8発明の特定の軟質フォームを用いることにより、特に止水性、耐候性などに優れたスピーカエッジを得ることができる。

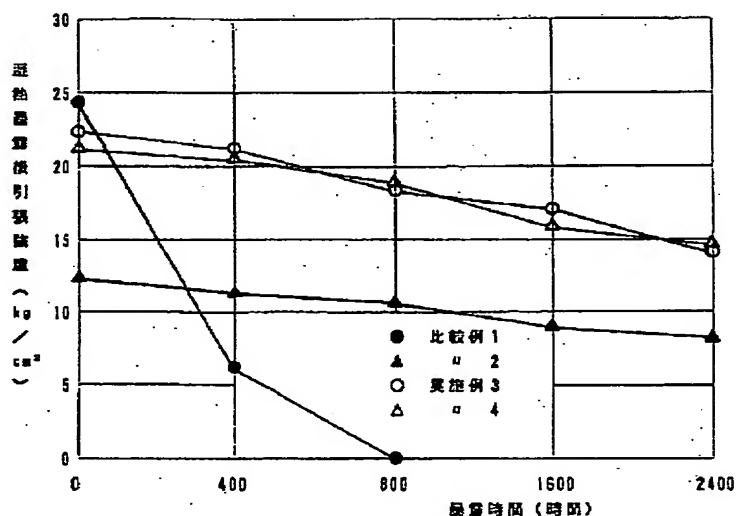
【図面の簡単な説明】

10 【図1】比較例1、2及び実施例3、4の軟質フォームの耐湿熱老化性を表すグラフである。

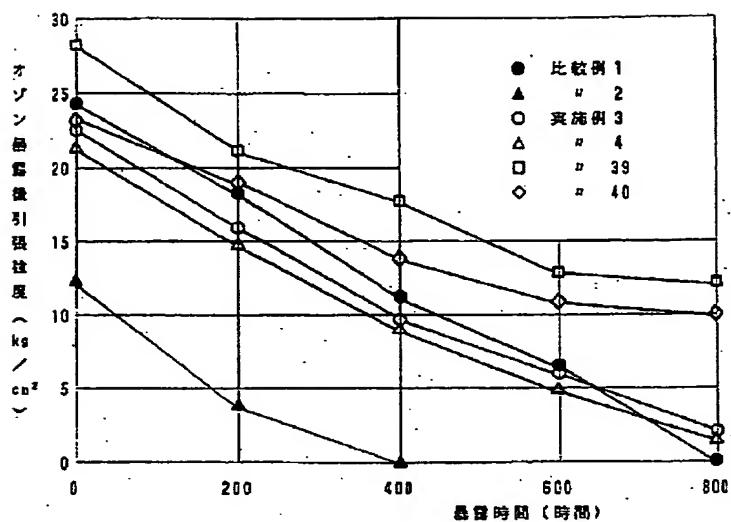
【図2】比較例1、2及び実施例3、4、39、40の軟質フォームの耐オゾン劣化性を表すグラフである。

【図3】比較例1、2及び実施例3、4、39、40の軟質フォームの耐候性を表すグラフである。

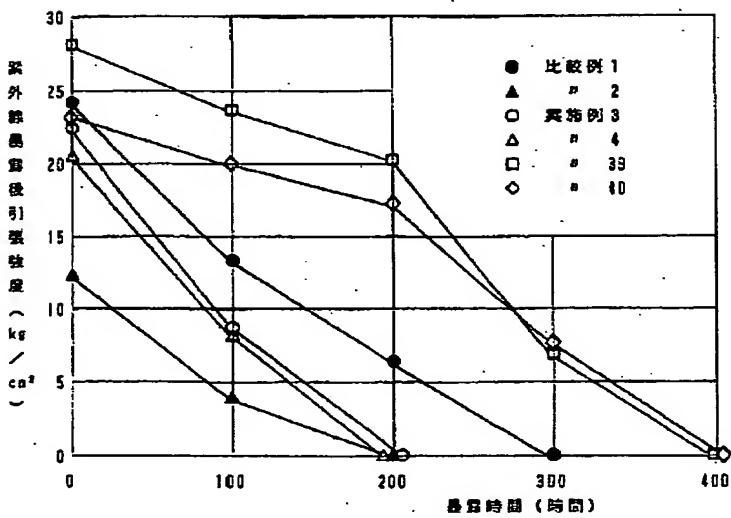
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵
 C 08 G 101:00
 C 08 L 75:04

識別記号 庁内整理番号 F I

技術表示箇所

(72)発明者 加藤 健一

愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内

(72)発明者 近藤 敏

愛知県安城市今池町3丁目1番36号 株式
会社イノアックコーポレーション安城事業
所内